



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

### Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

### About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



## Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

## Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

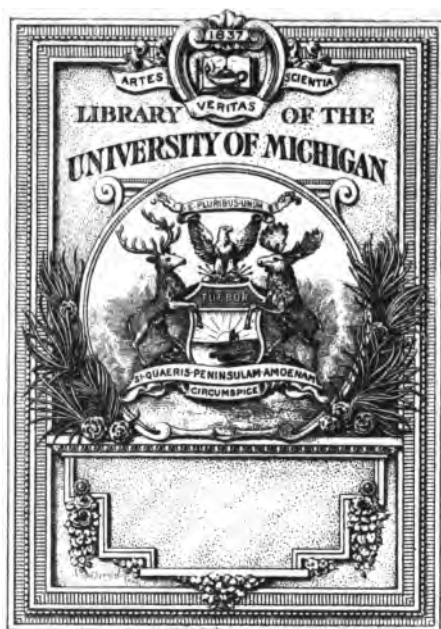
- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

## Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



g.

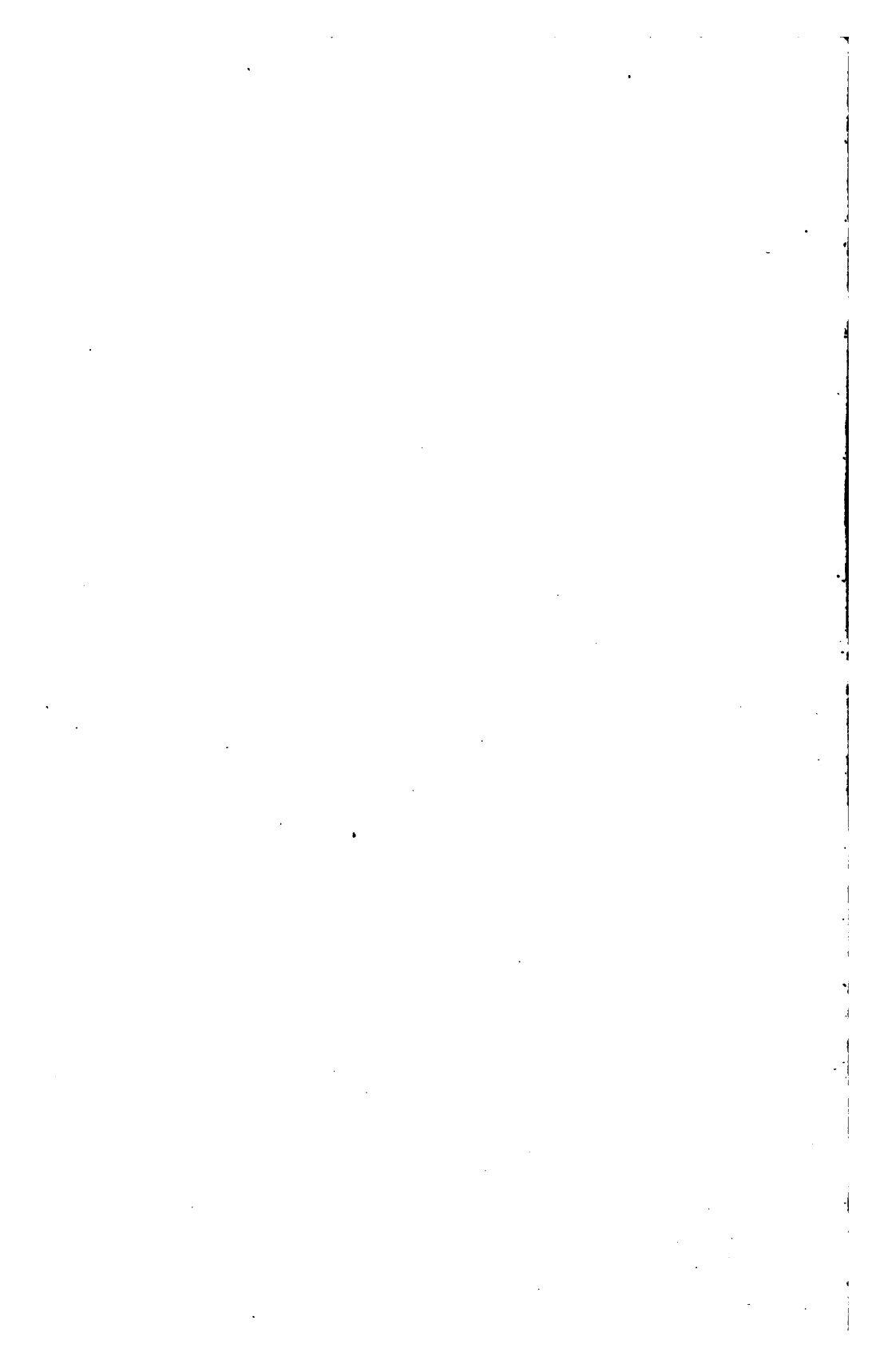


" " Ehemlib

RS

1

J27



12.734.

# **Jahresbericht**

über die Fortschritte der



## **Pharmacognosie, Pharmacie**

und

## **Toxicologie**

herausgegeben

von

**Med.-Rath Dr. Wiggers** und **Dr. Th. Husemann,**  
Prof. in Göttingen. Privatdocent in Göttingen.

**Neue Folge**

des mit Ende 1865 abgeschlossenen Canstatt'schen pharmac. Jahresberichts.

**1. Jahrgang. 1866.**

(Der ganzen Reihe sechsundzwanzigster Jahrgang).

---

**Göttingen,**

**Vandenhoeck & Ruprecht's Verlag.**

1867.



29 Apr 10 A.P.13.

## V o r r e d e.

Mit dem Schluss des Jahres 1865 hat der von Canstatt 1840 gegründete und nach dem Tode desselben von Scherer, Virchow und Dr. Eisenmann ein Vierteljahrhundert hindurch ununterbrochen fortgeführte und dadurch weltbekannte Jahresbericht über die Leistungen und Fortschritte der sämmtlichen medicinischen Disciplinen in allen Ländern ohne sofortige Aussicht auf eine anderseitige Fortführung zu erscheinen aufhören müssen, weil der letztgenannte Herausgeber sich nicht mehr kräftig genug fühlte, um die kolossalen Redactions-Arbeiten, welche das so grossartige Unternehmen gerade von ihm hauptsächlich forderte, noch ferner zu verrichten und sein langes thatenreiches, zugleich sehr leidenvolles Leben nun auch schon am 23. März d. J. im 72 Jahre seines Alters geendet hat. Unter den zahlreichen, bekanntlich von verschiedenen Fachmännern bearbeiteten Theilen dieses Werks befanden sich auch die beiden Referate über Pharmacognosie und Pharmacie, welche ich seit dem Jahre 1844 dazu lieferte und zwar als kürzere, nur auf die Bedürfnisse der Mediciner berechnete Auszüge aus einem grösseren, alle Ansprüche der Pharmaceuten berücksichtigenden Bericht, welcher alljährlich daneben und dadurch abhängig davon erschien, dass ihm daraus Separat-Abdrücke von mehreren Referaten über verschiedene, den Beruf der Pharmaceuten mehr oder weniger berührende Wissenschaften (Physiologische Chemie, Heilquellenlehre, Toxicologie etc.) als eine zweite Abtheilung angeschlossen wurden, um damit auch etwaige weitergehende Wünsche zu befriedigen. Mit dem Aufhören jener viel-

gliedrigen Schöpfung von Canstatt musste daher auch das Erscheinen dieses pharmaceutischen Jahresberichts in seinem bisherigen Umfange eingestellt werden.

Inzwischen hatte dieser pharmaceutische Jahresbericht immer eine sehr lobende Beurtheilung und weitreichende Theilnahme gefunden, und aus den mehrseitigen Kundgebungen darüber konnte ich nur folgern, dass die angeschlossene zweite Abtheilung es gerade nicht gewesen ist, welche ihm seine bisherige Existenz sicherte, sondern dass dieselbe wegen des durch sie bedingten höheren Preises seiner noch weiteren Verbreitung eher hinderlich als förderlich war. Es durfte daher auch wohl angenommen werden, dass eine auf die Pharmacognosie und Pharmacie beschränkte Fortsetzung dieses Berichts nicht allein den Wünschen der bisherigen Abonnenten begegnen, sondern sich auch noch einer ausgedehnteren Theilnahme zu erfreuen haben werde. Da mir nun die dazu erforderlichen eben so zahlreichen als kostspieligen literarischen Quellen noch fortwährend und eher vermehrt als vermindert zu Gebote stehen, da es mir ferner immer eine wahre Freude gewährte, daraus die erstaunlich vielen und bekanntlich sehr zerstreut darin niedergelegten Ergebnisse neuer Forschungen für jene beiden Disciplinen zu sammeln, zu ordnen und darüber alljährlich gleichsam Abrechnung zu halten, und da endlich auch der bisherige Referent über Toxicologie und Pharmacologie für den Canstatt'schen Jahresbericht, Herr Dr. Husemann, sich bereit erklärte, über die Toxicologie, welche in den Beruf der Pharmaceuten ja derartig eingreift, dass denselben die Kenntnissnahme von den neuen Leistungen auch darin ganz unentbehrlich wird, ein auf deren Bedürfnisse speciell berechnetes Referat zu bearbeiten und dieses meinem Berichte anzuschliessen, so wurde der Beschluss gefasst, mit einem nur die Pharmacognosie, Pharmacie und pharmaceutische Toxicologie umfassenden Bericht einen möglichen Ersatz für den bisherigen zu erstreben und denselben auch, wenn er den gehofften Beifall finden sollte, in gleicher Art so fortzusetzen, dass er immer frühzeitiger, wie bisher, und für jedes



Jahr schon im April des folgenden Jahrs vollendet und mit einem Register geschlossen in die Hände der Abonnenten gelange.

Zu dem ersten Bericht dieser Art lag das Manuscript schon beim Beginn dieses Jahrs fertig vor, und als mir nun die bisherige Redaction eine freie Verfügung darüber zugestand, wurde sowohl der neue Verleger dafür gewonnen als auch der Druck sofort begonnen. Nachdem dann schon 9 Bogen davon fertig gedruckt waren, kam mir der Prospectus zu Gesicht, welcher eine kaum noch erwartete Fortführung des grossen Canstatt'schen Jahresberichts von Virchow, Hirsch und Gurlt ankündigt, jedoch unter einem anderen Titel und um einige Referate verkürzt, so namentlich um die über Pharmacognosie und Pharmacie, in Folge dessen der unternommene Versuch, ein in seiner Art und Bestimmung allein stehendes literarisches Organ für Pharmacie dem völligen Untergange zu entziehen, mir nun um so angenehmer ist.

Der in Folge dieser Motive entstandene und nun hier vorliegende Bericht vertritt das Jahr 1866, er schliesst sich daher ohne Lücke an die ihm vorhergehenden Jahrgänge und eröffnet, theils wegen seiner jetzigen Ausdehnung und Unabhängigkeit und theils wegen seines danach veränderten Titels und des nun dafür gewählten bequemerem, hoffentlich Beifall findenden Formats eine neue oder die dritte Reihe derselben. Bei seiner Bearbeitung ist ferner der bisherige, in den Jahresberichten für 1844, S. 3 und 1846, S. 24, ausführlich erörterte Plan völlig unverändert beibehalten, nach welchem seine Aufgabe im Wesentlichen darin besteht, dass er alljährlich die sämmtlichen im Bereiche der genannten 3 Disciplinen auftretenden neuen Erscheinungen aus der in- und ausländischen Literatur unter Nachweisung ihrer Quellen in einer wissenschaftlichen Ordnung vorführt und in möglichster Kürze sowohl theoretisch als auch practisch und mit Berücksichtigung der bisherigen Erfahrungen abhandelt.

Schliesslich habe ich noch zu bemerken, dass die in meinem Berichte angegebenen Temperaturgrade stets die 100theilige Scale

von Celsius betreffen, wenn nicht bestimmt ein F. die von Fahrenheit oder ein R. die von Reaumur anzeigt, dass ferner die mit „Jahresb. für“ anfangenden Citate auf meine vorhergehenden Berichte zurückweisen, dass in den chemischen Formeln ein H das Atom = 6,24 und ein H das Aequivalent = 12,48 vom Wasserstoff ausdrückt, und dass für alle Grundstoffe die Atomgewichte durchgängig auf den Sauerstoff = 100,000 bezogen in Anwendung gebracht worden sind, um darin durch alle Jahresberichte consequent zu bleiben.

Göttingen im April 1867.

**A. Wiggers.**

## Literatur

für

### Pharmacognosie und Pharmacie.

1. Codex medicamentarius. Pharmacopée française, redigée par Ordre du Gouvernement etc. Paris 1866.
2. Pharmacopoea rossica. St. Petersburg 1866.
3. Farmacopoea Española. Edit. 5. Madrid 1865. Imprenta Nacional.
4. Biglioni: Farmacopea popolare. Torino 1866. Jona.
5. Pharmacopée, au Recueil de rémedes divins et d'excellentes recettes trouvés dans le papiers d'un vieux Curé de campagne après sa mort, mis en ordre par M. — Chatelain 1866. Morin.
6. Bouchardat: Nouveaux Formulaire magistrale etc. 13. Edit. Paris 1865.
7. Dorvault: La Pharmacie française. Paris 1865.
8. Bastelaer: Essai sur les médicaments de la Pharmacopée Belge qui sans les noms anciens, représente des médicaments nouveaux ou notablement modifié. Bruxelles 1865.
9. Branston: The Pharmaceutist's and Druggist's practical receipt Book with a Glossary of medical Terms and copious index. Philadelphia 1865. Lindsay & Blackiston.
10. Hager: Manuale pharmaceuticum etc. Vol. I. Edit. 3 et Vol. II: adjumenta varia chemica et pharmaceutica atque subsidia ad parandas aquas minerales, Edit. 2. Lissa 1866. Günther.
11. Fisher & Haselden: Domestic Medicines, their Uses and Doses, in the absences of professional Assistance; with Tables of Weights and Measures; the preparation of Beverages Suitable for the Sick-Room; Poisons and their Antidotes. 2. Edit. London 1865. Hardwyke etc.
12. Favre (assisted by R. Bentley and R. Warington): Manual of Materia medica and Therapeutics. Being an Abridgment of the late Dr. Pereira's Elements of Materia medica, arranged in conformity with the British Pharmacopoeia etc. London 1865. Longman.
13. Scoresby-Jackson: Note-Book of Materia medica, Pharmacy and Therapeutics. London 1866.
14. Lepage: Essai sur les Caractères physiques, organoleptiques et chimiques, qui doivent présentes les preparations pharmaceutiques, ainsi que les médicaments chimiques le plus fréquemment employés. Paris 1866. Leclerc.
15. Por Carlos Murray: Tratado de Pharmacia y Pharmacognosia. Buenos-Ayres 1866.
16. Wolff & Hirsch: Die Prüfung der Arzneimittel, nebst Anleitung zur Revision der öffentlichen und Privat-Apotheken, Dispensir- und Mineralwasser-Anstalten, Droguerie- und Material-Handlungen. Berlin 1866. Decker.
17. Hausmann: Gebräuchliche pharmaceutische Formeln für das Laboratorium aus der Pharmacopoe für das Königreich Hannover von 1861 Celle 1866 bei Schulze.

18. Duflos: Die Prüfung chemischer Arzneimittel und chemisch-pharmaceutischer Praeparate. Ein Leitfaden bei analytischen Untersuchungen und Visitationen der Apotheken. Breslau 1866, bei Hirt.
19. Lijsten: Van geneesmiddelen en van Vergiften, bedoeld in het vierde lid van Artikel 9 der wet regelende de uitoefening der geneeskunst (wet van 1 Juny 1865, Staatsblad No. 60) en by artt. 7 en 30 van de wet regelende de uitoefening der artsenybereikunst (wet van 1 Juny 1865, Staatsblad No. 61). De eerste aangewezen by Koninklijk besluit van 5 Nov. 1865 en de tweede vastgesteld by ministerieel besluit van 10 Nov. 1865. Groningen 1865. Gebr. Hoitsena.
20. Moquin-Tandon: Elements de botanique medicale. 2 Edit. Paris 1866. Bailliere & fils.
21. Hofmeister: Handbuch der physiologischen Botanik. 4 Bde. Leipzig 1866, bei Engelmann.
22. Müller: Das grosse illustrierte Kräuterbuch. Ausführliche Beschreibung aller Pflanzen, ihres Gebrauchs, Nutzens, ihrer Anwendung und Wirkung in der Arzneikunde. Nebst deutlichen Anweisungen zur Bereitung aller möglichen medicinischen Präparate, Kräutersäfte, Arzneien etc. Mit 300 Abbildungen auf eingedruckten Holzschnitten. 2. Aufl. Ulm 1866, bei Ebner.
23. Henkel: Handbuch der Pharmacognosie des Pflanzen- und Thierreichs. Tübingen 1867, bei Laupp.
24. Flückiger: Lehrbuch der Pharmacognosie des Pflanzenreichs. Oder Naturgeschichte der wichtigeren Arzneistoffe vegetabilischen Ursprungs. Berlin 1867, bei Gärtner.
25. Rudolphy: Pharmaceutical Directory of all the crude Drugs. New-York 1866.
26. Batka: Monographie der Cassiengruppe Senna. Mit 6 lithographirten Abbildungen. Prag 1866, bei Tempsky.
27. Delondre & Bouchardat: Chinologie. Von den Chinarinden und den Fragen, welche in dem jetzigen Zustande der Wissenschaft und des Handels zeitgemäss damit verknüpft sind. In deutscher Uebersetzung herausgegeben von dem allgemeinen Oesterreichischen Apothekerverein. Wien 1866.
28. Wulff: Alphabetisches Verzeichniss von Drogen, Chemikalien etc. Zu einer Handverkaufs-Taxe. Zum Gebrauch für Apotheker und Droguisten. Petersburg 1866.
29. Rhiner: Volksthümliche Pflanzennamen der Waldstätten. Schwyz 1866.
30. Handatlas der sämtlichen medicinisch-pharmaceutischen Gewächse, oder naturgetreue Abbildungen und Beschreibungen der officinellen Pflanzen. Von einem Vereine Gelehrter. 4. Aufl. Jena 1866. Mauke.
31. Boudier: Des Champignons on point de vue de leurs caractères usuels, chimiques et toxicologiques. Paris 1865. Bailliere.
32. Lantzius-Beninga: Die unterscheidenden Merkmale der deutschen Pflanzenfamilien und Geschlechter. 1 Abth. Mit Abbildungen auf 21 lithographirten Tafeln. Göttingen 1866, bei Rente.
33. Lindberg: Om de officinella barkarne. Stockholm 1864. Norstedt.
34. Ruchte: Repetitorium der Zoologie. 29 Fragen aus der Zoologie für Mediciner und Pharmaceuten beantwortet. München 1866, bei Gummi.
35. Hager: Das Mikroskop und seine Anwendung. Ein Leitfaden bei mikroskopischen Untersuchungen. Mit vielen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Berlin 1866, bei Springer.
36. Stinde: Kurzer Katechismus der mikroskopischen Untersuchungen des Schweine- und Menschenfleisches auf Trichinen. Mit besonderer Berücksichtigung aller derjenigen, die sich mit dem Mikroskop noch nicht beschäftigt haben. Hamburg 1866, bei Richter.
37. Virchow: Die Lehre von den Trichinen mit Rücksicht auf die dadurch gebotenen Vorsichtsmassregeln. Für Laien und Aerzte. Mit 7 Holzschnitten. Berlin 1866, bei Reimer.

38. Mohr: Lehrbuch der pharmaceutischen Technik. 3 vermehrte und verbesserte Auflage. Braunschweig 1866, bei Vieweg.
39. Grabowsky: Apparat zur Darstellung des Phosphorsäure-Anhydrids. Wien 1866, bei Gerold.
40. Griesebach: Die geographische Verbreitung der Pflanzen Westindiens. Göttingen 1866, bei Dietrich.
41. Berg: Pharmaceutische Botanik. 5 Aufl. Berlin 1866, bei Gaertner.
42. Wittstein: Taschenbuch der Geheimmittellehre. Eine kritische Uebersicht aller bis jetzt untersuchten Geheimmittel. Nördlingen 1867. Beck.
43. Krause: Die sogenannten Geheimmittel. Populär dargestellt. Göttingen 1866, bei Rente.
44. Perutz: Die Industrie der Fette. Enthaltend die Seifen- und Glycerin-Fabrikation, die Darstellung der Paraffin-, Stearin-, Wachs- und Wallrathkerzen und die Rüböl-Raffinerie. Nach eigenen fabrikmässigen Erfahrungen und mit Benutzung der neuesten deutschen, französischen und englischen Literatur. Mit 46 Holzschnitten. Berlin 1866, bei Springer.
45. Reimann: Die Technologie des Anilins. Handbuch der Fabrikation des Anilins und der von ihm derivirten Farben. Berlin 1866, bei Springer.
46. Oppler: Theorie und practische Anwendung von Anilin. 3 Aufl. Berlin, bei Springer.
47. Schiff: Untersuchungen über metallhaltige Anilinderivate und über die Bildung des Anilinroths. Berlin 1866, bei Springer.
48. Oppler: Handbuch der Fabrikation mineralischer Oele aus Steinkohlen, Torf, Braunkohlen, Holz, Petroleum und anderen bituminösen Substanzen, so wie der Gewinnung von künstlichen Farbstoffen des Anilins. Berlin 1866, bei Springer.
49. Graeger: Die Maas-Analyse. Ein Handbuch für Chemiker etc. Weimar 1866, bei Voigt.
50. Graeger: Die fabrikmässige Darstellung chemischer Produkte. Weimar 1866, bei Voigt.
51. Liellegg: Die Spectral-Analyse. Erklärung der Spectralerscheinungen und deren Anwendung für wissenschaftliche und practische Zwecke. Weimar 1866, bei Voigt.
52. Hirzel: Toiletten-Chemie. 2 Aufl. Leipzig 1866, bei Weber.
53. Piesse: Des Odeurs, des Parfums et des Cosmetiques. Histoires naturelles, Compositions chimiques, Préparation, Recettes, Industrie, Effets physiologiques et Hygiène des poudres, vinaigres, pommades etc. Paris 1865.
54. Terrel des Chênes: De la fermentation alcoolique ou vineuse et de quelques autres fermentations propre au vin, methode rationelle des vinifications. Lyon, 1865. Clairon-Mallet.
55. Nessler: Der Wein, seine Bestandtheile und seine Behandlung, nebst Anhang über die Düngung der Reben und über Untersuchungsmethoden des Weins. Chemnitz 1866, bei Focke.
56. V. Kupfer: Handbuch der Alkoholometrie. Mit Holzschnitten und 93 Seiten Tabellen. Berlin 1865.
57. Gressler: Anleitung und Recepte zur Anfertigung aller Arten Luxusgetränke mittelst Mineralwasser-Maschinen, zur Fabrikation von moussirendem Wein, Apfelwein, Maiwein, Champagner, Ingberbier etc. Halle 1866, bei Tausch.
58. Feser: Der Werth der bestehenden Milchproben für die Milchpolizei, erläutert nach meist eigenen Erforschungen. München 1866. Fleischmann.
59. Assmus: Die Fabrikation der Zuckercouleur (Rum-, Essig-, Bier-Couleur.) Berlin 1865, bei Springer.
60. Roubaud: Annuaire médical et pharmaceutique etc. Paris 1866.
61. Parisel: Annuaire pharmaceutique, ou Exposé analytique des travaux

- de pharmacie, Physique, Histoire naturelle. Vol. IV, 1866 (formant la VI Année pharmaceutique). Paris. Bailliere & fils.
62. Wood & Sharp: The Year-book of pharmacy. A practical summary of researches in Pharmacy etc. during the Year 1865. London.
  63. Hepppe: Apothekerzeitung für Mittel-Deutschland. Leipzig 1866, bei Kürsten.
  64. Müller: Addressbuch für die deutschen Apotheker, Drogenhandlungen, chemische Fabriken, Mineralwasser-Anstalten und die mit denselben im Geschäftsverkehr stehenden Gewerbszweige. Berlin 1867, bei Müller.
  65. Pharmaceutischer Kalender für Norddeutschland auf das Jahr 1867.
  66. Klinger: Pharmaceutischer Taschenkalender auf das Jahr 1867. Wien bei Tendler & Comp.
  67. Debeaux: Essai sur la pharmacie et la matière médicale des Chinois. Paris 1866. Bailliere & fils.
  68. Nachtmann: Der Blutegelsumpf im Zimmer. Wien 1866, bei Gerold.
-

# I. Pharmacognosie.

## a. Pharmacognosie des Pflanzenreichs.

### 1. Allgemeine pharmacognostische Verhältnisse.

*Nahrungsstoffe der Pflanzen.* An die im vorigen Jahresberichte, S. 6, mitgetheilte Arbeit über das Vorkommen von Ammoniak und Salpetersäure in Pflanzen und deren Bedeutung als Nahrungsmittel für dieselben hat jetzt Hosäus (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 237) die Resultate angeschlossen, zu welchen er bei den Versuchen über den

*Einfluss verschiedener Nahrungsmittel auf den Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure* in Pflanzen gekommen ist. Dieser Gegenstand liegt jedoch so ausserhalb der Grenzen der Pharmacognosie, dass ich hier nur auf die interessante Abhandlung aufmerksam machen kann.

*Stoffwechsel in den Früchten beim Reifen.* Ueber diesen eben so interessanten als schwierigen Gegenstand hat Beyer (Archiv der Pharmac. CXXVI, 21) eine zeitgemässe chemische Erforschung unternommen und bereits die bis jetzt dabei erhaltenen Resultate mitgetheilt. Für die Erforschung wählte er, gleichwie schon früher Bérard, Stachelbeeren und ergaben sich für die Zunahme und Abnahme der Bestandtheile darin aus seinen Versuchen bereits die folgenden allgemeinen Thatsachen:

1) Das Wasser nimmt während der Reife ab und als Folge davon die festen Theile zu.

2) Der Zucker nimmt bei dem Reifen sowohl in der frischen als auch in der Trockensubstanz constant zu.

3) In der Mitte der Entwicklung der Früchte ist der Gehalt an Säure darin am grössten und die Abnahme derselben gegen das Ende des Reifens in der frischen Substanz nur unbedeutend, in der Trockensubstanz dagegen sehr wesentlich.

4) In beiden Fällen nehmen die mineralischen Bestandtheile constant ab.

5) Die stickstoffhaltigen Bestandtheile verhalten sich ähnlich wie die freie Säure; sie nehmen anfangs etwas zu, dann wieder ab, in der frischen Substanz zwar gering, auf Trockensubstanz berechnet jedoch sehr bedeutend.



6) Der bisher bei andern Untersuchungen nicht berücksichtigte Gehalt an Fett nimmt in der frischen Substanz constant zu, bei der Trockensubstanz ist er gegen die Mitte des Reifens am stärksten, nimmt aber dann nur unbedeutend ab.

*Veränderung reifer Früchte beim Ablagern.* Bekanntlich werden die essbaren Früchte nach dem Abnehmen beim Lagern süsser im Geschmack, und hat nun Vogel (Buchn. N. Repert. XV, 390) mit Versuchen darüber gezeigt, dass sie dabei, wie vorauszusehen war, einen grösseren Gehalt an Zucker bekommen, wiewohl nicht alle. So enthielten frisch abgenommene Birnen 6,65 und nach 5 Tagen schon 7,2 Proc. Zucker; frische Stachelbeeren 5 und nach 5 Tagen schon 6,1 Proc. Zucker. Kirschen verhielten sich dagegen umgekehrt, indem er darin frisch 8,15 und nach 5 Tagen nur noch 7,99 Proc. Zucker fand.

Der süssere Geschmack ist aber auch bedingt durch eine Abnahme der freien Aepfelsäure etc. darin, indem Vogel in den frischen Kirschen 2,11 und nach 5 Tagen nur 1,0, in den frischen Birnen 0,17 und nach 5 Tagen nur 0,06, und in den frischen Stachelbeeren 2,2 und nach 5 Tagen nur 0,2 Procent Säure fand.

*Mikroskopische Untersuchungen.* Ueber die mikroskopische Untersuchungsmethode mit besonderer Rücksicht auf die Pharmacognosie des Pflanzenreichs, hat Vogl in dem Lokale des Oesterreichischen Apothekervereins zu Wien allwöchentlich einmal vom 25. April d. J. an eine Reihe von Vorlesungen gehalten, und sind dieselben in der „Zeitschrift des Oesterreichischen Apothekervereins IV, 220—226; 241—250 und 269—273“ wörtlich abgedruckt. Nach diesen ganz interessanten allgemeinen Abhandlungen, auf welche, da sie ohne Nachtheil einen kürzeren Auszug nicht gestatten, ich hier wegen ihres Umfangs nur hinweisen kann, lässt er dann die mit dem Mikroskop erkannte Beschaffenheit der wichtigsten in den Zellen der Pflanzen vorkommenden Stoffe folgen, und werde ich bei diesen nachher vorlegen, was mir davon der Pharmacognosie anzugehören scheint.

## 2. Allgemein verbreitete Bestandtheile in Pflanzen.

1. *Stärke.* Ueber die Stärke der Pflanzen hat Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 290—293 und 310—312) eine genaue mikroskopische Erforschung angestellt und die dabei erhaltenen Resultate mit denen von Andern verglichen vorgelegt. Ich theile daraus hier nur seine Ansichten über die Erzeugung der Stärkekörnchen und deren Wanderung in Pflanzen, so wie seine Eintheilung der Stärkekörnchen nach ihrer Form in Gruppen und Unterarten mit.

In Betreff der *Erzeugung* der Stärke sagt er: sie entsteht in den Chlorophyllbläschen der grünen Pflanzentheile unter dem Einflusse des Lichts. Es treten darin zuerst kleine Pünktchen auf,

die sich vergrössern und nach hinreichender Vergrösserung als Stärkekörnchen erkannt werden. Bei der fortwährenden Vergrösserung verdrängen sie allmählig das sie umgebende Blattgrün, bis sie zuletzt ganz frei werden. Aus den grünen Pflanzentheilen wandert die darin erzeugte Stärke in die übrigen Organe der Pflanze, um hier als Baumaterial der Zellwände verwendet zu werden. Um diese Wanderung zu vollziehen, wird die Stärke aufgelöst und dabei in Dextrin oder wahrscheinlicher Amylogen verwandelt. Die nicht verbrauchte Amylogensubstanz wird in bestimmte Gewebsschichte und Organe (namentlich im Mark und in den Markstrahlen des Stammes, in Wurzeln, Knollen, Wurzelstöcken etc.) als Reserve-Nahrung für künftige Zwecke eingespeichert, wobei sie wieder in geformte Stärke zurückverwandelt wird. Hierbei treten in den betreffenden Zellen innerhalb einer schleimigen Zellflüssigkeit kleine Bläschen auf, deren Hülle sich in Wasser löst und durch Jod gelb gefärbt wird. Ein feinkörniges Inhaltsplasma giebt ihnen fast das Aussehen von Eiterkörperchen; dieses Plasma sammelt sich nun in der Peripherie der Bläschen an, verdichtet sich allmählig und bildet zuletzt scharf begrenzte Schichten, welche durch Intussusception wachsen und sich verdicken, und so das ursprüngliche Amylumbälchen nicht bloss zu seiner definitiven Grösse bringen, sondern es auch mehr oder weniger vollkommen ausfüllen, und so in ein Stärkekorn verwandeln. Daher sind die Stärkekörner als Zellen zu betrachten, welche gleich den Gewebszellen ein eignes, selbständiges intracelluläres Leben besitzen. Ist dieses richtig und wächst die Stärkezeile durch Intussusception, so muss in ihr auch ein löslicher Stoff vorhanden seyn, welcher durch Endosmose aus der Zellflüssigkeit eintritt und alsdann zur Stärkesubstanz (Granulose und Cellulose) verarbeitet wird (vgl. Jahresb. für 1859 S. 8). Da aber nicht anzunehmen ist, dass diese Verarbeitung augenblicklich nach erfolgter Aufnahme vollendet sey, so wäre es in der That unerklärlich, wenn der aufgenommene lösliche Stoff, das Amylogen, (Jahresb. f. 1860 S. 7 und für 1861 S. 4) nicht noch zum Theil in seiner ursprünglichen Form in Stärkekörnern angetroffen werden sollte.

In vielen Fällen lässt sich am Stärkekorn eine Hülle (Hüllhaut) nachweisen, welche in ihrer Zusammensetzung wesentlich abweicht von jener des Korns, und welche wahrscheinlich sehr oft proteinhaltig ist. In den vielen Fällen bleibt nämlich bei Anwendung von Jodlösung die äusserste Schicht des Korns farblos, oder sie wird gelb oder braun gefärbt.

Die *Eintheilung* der Stärkearten zufolge ihrer Formen ist nun nach Vogl die folgende:

#### A. Einfache Körner.

##### 1. *Rundliche* :

- a) mit scheinbar ganz fehlendem Keime. Meist sehr klein, kugelig (in Chlorophyllbläschen verschiedener Pflanzen), ellipsoidisch, eiförmig oder unregelmässig knollenförmig (in unterirdischen Theilen vieler Umbelliferen).

- b) mit kleinem rundlichen oder spaltenförmigen Kerne:
    - α. mit deutlichen Schichtungstreifen. Eiförmig, muschelförmig etc. (Kartoffelstärke, Marantastärke etc.)
    - β. mit undeutlichen oder nicht wahrnehmbaren Schichtungstreifen. Abgerundet polyedrisch (*Zea Mays*, *Radix Chinæ* etc.); scharfkantig polyedrisch und sehr klein (*Oryza sativa*).
  - c) mit grossem spaltenförmigen Kerne:
    - α. deutlich geschichtet. Rundlich, eiförmig, ellipsoidisch etc. (*Amylum Dioscoreæ*).
    - β. undeutlich geschichtet. Rundlich, oval, nierenförmig (die Stärke der Leguminosen und der Althäwurzel).
  - d) mit grossem runden oder länglichen Kern, oft fast scheinbar hohl und becherförmig (Wurzel der *Iris florentina* und Knollen von *Orchis Morio*).
2. *Flachgedrückte*:
- a) Linsenförmig mit oder ohne deutliche Schichtung und rundlichem, oft sternförmig aufgerissenem Kern (Stärke von Weizen, Roggen und Gerste).
  - b) Ganz flach, länglich, biscuitförmig etc. mit Meniskenschichten (die Stärke von Ingber, Zittwer und Curcuma).
3. *Stabförmige*:
- a) Mehr oder weniger regelmässig, cylindrisch oder spindelförmig, mit länglichem Kern. (Im Milchsaft einheimischer Euphorbien).
  - b) Unregelmässig stabförmig mit endständigen oder seitlichen Auswüchsen. (Im Milchsaft tropischer Euphorbien).

## B. Zusammengesetzte Körner.

Eine kleine bis grosse Anzahl von Einzelkörnern sind zu leicht zerfallenden Complexen vereinigt. Die Berührungsflächen der Einzelkörner sind natürlich flach.

- a) Einzelkörner zu 2—4—6 in sehr unregelmässiger Anordnung gruppiert.
  - α. ohne deutlichen Kern (*Radix Ipecacuanhæ*, *Cortex Cinamomi*).
  - β. mit deutlichem Kern:
    - 1. Alle Körner sind ziemlich gleich gross.
      - a. mit einem kleinen runden oder spaltenförmigen Kern versehen (*Amylum Manihot*, *Radix Turpethi*, *Sarsaparillæ*, *Aconiti* etc.).
      - b. Mit grossem, ziemlich sternförmig aufgerissenen Kerne (*Radix Colchici*).
      - c. Einzelkörner ganz hohl (*Radix Iwarancusæ*).
    - 2. An einem grossen deutlich geschichteten Kerne mehrere kleine anhängend (*Amylum Sagi*).
- b) Einzelkörner zu 2 bis 24 in unregelmässigen Congregaten vereinigt (*Radix Ari*).

- c) Eine grosse Anzahl sehr kleiner Körnchen zu rundlichen Massen vereinigt (Hartig's granulirtes Stärkekorn) in den Früchten vieler Gräser z. B. *Avena*.

Seltene Formen sind *mehrfach zusammengesetzte* Stärkekörner, wie z. B. in dem Wurzelstocke der *Spiraea Ulmaria*, *Victoria regia* etc., und *halb zusammengesetzte* Körner (spät zusammengesetzte Tréculs), wo 2 oder mehr Körner von mehreren gemeinschaftlichen Schichten umgeben sind (z. B. *Radix Columbo*, *Lathraea squamaria*, *Amylum Alstroemeriae*). — Aus Vogl's Abhandlung (am angef. O. S. 312) über das

2. *Inulin* oder *Sinistrin* hebe ich hier Folgendes hervor: das Inulin kommt wahrscheinlich jederzeit gelöst in den Zellen vor, besonders reichlich in den unterirdischen Theilen der Compositen (*Inula*, *Dahlia*, *Lappa*, *Taraxacum*, *Cichorium*, *Pyrethrum*, *Artemisia* etc.), jedoch auch in deren oberirdischen Organen vor und tritt darin, wie es scheint, als Ersatz- und Umwandlungsproduct der Stärke auf. Beim Keimen der *Dahlia*-Knollen bildet sich aus ihm Dextrin und Stärke.

Die in den Zellen auftretende Inulinlösung ist meist so concentrirt, wie ein dünnes Oel, eigenthümlich lichtbrechend, und getrocknet bildet sie einen homogenen, glasigen und den Zellraum ganz ausfüllenden Klumpen. Was Vogl dann noch darüber anführt, kann ich nach den Mittheilungen der Angaben von Schacht und Sachs (Jahresb. für 1864, S. 198 und 199) hier als bekannt voraussetzen, aber aus seiner Abhandlung (am angef. O. S. 313) über den

3. *Zucker* und das *Dextrin* hebe ich noch folgende Angaben hervor: die verschiedenen Zuckerarten und das Dextrin kommen in den Zellen der Pflanzen nur in aufgelöster Form vor. Am meisten ist der

a. *Traubenzucker* verbreitet, welcher wahrscheinlich neben dem Dextrin, der ersten Umwandlungsform der Stärke, das vermittelnde Glied bei der Metamorphose der zellhautbildenden Stoffe ist. Er findet sich als Material des Zellstoffs in den wachsenden und sich verdickenden Zellen aller jugendlichen Pflanzentheile (z. B. beim Keimen), ferner in dem Ablagerungsgewebe der Reservestoffe, bevor die Nahrungsbehälter reif geworden sind (im Endosperm unreifer Samen, in unreifen Kartoffeln und *Dahlia*-Knollen), und eben so in den Zellen, deren Reservestoffe sich auflösen (im Endosperm von *Zea Mays*, *Ricinus*, *Dahlia*-Knollen etc. beim Keimen). Mit dem isomeren

b. *Fruchtzucker* zu gleichen Theilen (richtiger wohl: gleichen Atomen) als *Invertzucker* gemengt (richtiger wohl: verbunden) findet sich der Traubenzucker in Begleitung von Rohrzucker in vielen Früchten (Aprikosen, Pfirsichen, Pflaumen, Himbeeren, Citronen) oder ohne Rohrzucker in Weintrauben, Feigen, Kirschen, Stachelbeeren etc.

Der Traubenzucker entsteht beim Keimen aus Stärke, Inulin,

Fett (ölhaltige Samen) und in den reifenden Früchten ausser aus Stärke auch aus Gerbstoff (vergl. Jahresb. für 1861, S. 7 und für 1862 S. 9). Umgekehrt giebt der Traubenzucker das Material zur Bildung der Fette (bei der Reife der ölhaltiger Samen), des Inulins (bei der Reife der Dahlia-Knollen), der Stärke (bei der Reife der Kartoffeln) und des

c. *Rohrzuckers*. Die Blattstiele der Runkelrübe z. B., welche die Assimilationsproducte der Blätter durch den kurzen Stamm in die Wurzel hinabführen, enthalten wenig Stärke, aber grosse Mengen Traubenzucker, der, in dem Gewebe der Wurzel angelangt, sich in Rohrzucker verwandelt; an der fortwachsenden Knospe aber findet sich Stärke im Parenchym; wenn dann im nächsten Frühjahr der Rohrzucker zur Bildung der Blätter verwandt wird, so bilden sich in diesen Traubenzucker und Stärke, offenbar auf Kosten des Rohrzuckers, und beide verschwinden wieder mit der Ausbildung der Blätter.

Der Rohrzucker kommt viel seltener als der Traubenzucker vor, aber die von Vogl daran geknüpften Quellen in Pflanzen kann ich hier als bekannt übergehen. Noch seltener sind die mit Rohrzucker isomeren Zuckerarten (Mykose, Melitose und Trehalose). — Als den Zuckerarten nahestehend führt Vogl den

d. *Mannit* auf, dessen Vorkommen allgemein bekannt ist, so dass ich aus seiner Abhandlung darüber nur folgende Angaben vorlege: Er spielt in den Pflanzen vielleicht eine ähnliche Rolle, wie Rohrzucker und Inulin, oder wie Stärke und Traubenzucker, dürfte aber auch eine Desorganisationsstufe des Zellstoffs darstellen. In noch unentwickelten Blättern tritt er spärlich auf, vermehrt sich aber darin mit der fortschreitenden Ausbildung derselben und vermindert sich wieder während der Blüthezeit und wenn die Blätter anfangen ihre grüne Farbe zu verlieren. In den Früchten verschwindet er mit der Reife, um fetten Oelen Platz zu machen.

In den Zellen zeigen sich die Lösungen der verschiedenen Zuckerarten unter einem Mikroskop als ein gleichförmiges, farbloses, schleimig-wässriges Liquidum, was sich beim Austrocknen in eine homogene, dem Inulin ähnliche, die Zellenhöhlung ganz ausfüllende, im kalten Wasser sogleich zerfliessende Masse verwandelt, und der mikrochemische Nachweis erfolgt in nachstehender Art:

Schnittblättchen aus den betreffenden Pflanzentheilen werden in ein Uhrgläschen mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol gebracht, nach einiger Zeit herausgenommen, mit destillirtem Wasser ausgewaschen und endlich in einem Uhr- oder Porcellanschälchen mit Aetzkali erhitzt: bei Anwesenheit von *Traubenzucker* oder *Dextrin* findet man dann in den Zellen ziegelrothe oder orangegelbe Körnchen, bei Anwesenheit von *Rohrzucker* dagegen eine himmelblaue Flüssigkeit. Um dann wieder Traubenzucker und Dextrin von einander zu unterscheiden, lässt man dünne Schnittblättchen 14 bis 24 Stunden lang in 90 bis 95 procentigen Alkohol liegen, und erfolgt dann damit die vorhin angeführte Bildung der ziegelrothen oder orangegelben Körnchen mit der Lösung von

Kupfervitriol etc., so war Dextrin vorhanden, welches von dem Alkohol nicht ausgezogen wird; erfolgt sie nicht mehr, so ist Traubenzucker vorhanden, weil dieser durch den Alkohol ausgezogen war und daher die Kupferreduction nicht mehr bewirken konnte. Der *Mannit* verhält sich wie Rohrzucker. — Ueber das Vorkommen und die Bedeutung des

4. *Dextrins* in Pflanzen hat ferner Busse (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 214) beachtenswerthe Erfahrungen gemacht. Nach theoretischen Folgerungen ist bekanntlich dem Dextrin ein allgemeines Vorkommen im Pflanzenreich vindicirt worden, und hat selbst Mulder in seiner physiologischen Chemie sich ganz bestimmt darüber ausgesprochen, indem er unter Anderen sagt: der im Pflanzenreiche allgemein verbreitete, gummiähnliche Stoff ist Dextrin; er findet sich in fast allen Pflanzensäften und ist in denselben ein Mittelglied zwischen Stärke und Zellstoff; aus dem Dextrin entsteht das Gummi etc. Man kann für das Pflanzenreich kaum einen wichtigeren Bestandtheil nennen als das Dextrin. Es ist für die Pflanze ungefähr, was das Protein für die Thiere, ein Körper, woraus die wichtigsten Bestandtheile für den Organismus entwickelt werden. Die Umwandlung des Zellstoffs und der Stärke in Dextrin wird durch einen der Diastase ähnlichen Fermentkörper, der in den Pflanzen in gehöriger Menge vorhanden ist, veranlasst etc. etc.

Da nun diese Erklärungen schon in dem Handwörterbuch von Liebig, Wöhler und Poggendorff als blosse Vermuthungen bezeichnet worden waren, weil ihnen die Begründung durch directe Versuche fehlte, und da auch die Angaben über das Vorkommen des Dextrins in Waizen- und Roggenkleie von Fürstenberg und in den Kastanien von Albini nur unzuverlässig begründet erscheinen, so hielt es Busse auf Ludwig's Veranlassung für wichtig genug, durch geeignete Versuche sicher nachzuweisen, ob das Dextrin so allgemein verbreitet und so ausreichend in den Gewächsen vorkomme, um demselben die von Mulder ihm beigelegte Bedeutung zuerkennen zu können, und hat es sich dabei herausgestellt, dass dasselbe allerdings natürlich fertig gebildet in gewissen Pflanzentheilen, z. B. von Cerealien und Kartoffeln, vorkommen, aber auch in anderen, z. B. *Boletus cervinus* und Galläpfeln, ganz fehlen kann, selbst im ersteren Fall keinesweges so constant und ausreichend auftritt, um dem Dextrin die ihm von Mulder beigelegte wichtige physiologische Rolle in lebenden Pflanzen zuerkennen zu dürfen. Nach Busse's Ansicht dürfte vielmehr dem in lebenskräftigen Zellen überall auftretenden Zucker eine solche Rolle einzuräumen seyn.

Was Vogl in der oben citirten Abhandlung endlich noch (S. 351—355) über *Gummi*, *Pflanzenschleim*, *Gerbstoffe* und *Proteinkörper*, so wie (S. 371—375) über *fette Oele*, *ätherische Oele*, *Harze*, *Wachs* und *Federharz*, *Alkaloide* und *Farbstoffe*, und endlich (S. 390—394) über *Krystalle* und *Luft* in den Pflanzen für mikroskopische Studien von Pflanzen und Theilen derselben vorträgt,

so finde ich gerade nichts Neues darin und verweise daher wegen derselben auf die Abhandlung.

**Proteinstoffe.** Ueber die eiweissartigen Körper in Gramineen, Leguminosen etc., in Eiern, in der Milch, im Blute etc. hat Commaille (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. IV, 108—126) eine eben so interessante als wichtige Arbeit mitgetheilt, die ich aber der Chemie und Physiologie überlassen muss, um so mehr, als sie einen kürzeren Auszug nicht gestattet.

**Quercetin.** Dieser anfangs nur als Spaltungsproduct von Quercitrin (Jahresb. für 1864 S. 9) bekannt gewordene Körper scheint im Pflanzenreich natürlich gebildet ziemlich verbreitet vorzukommen. Nachdem ihn nämlich Bolley (Jahresb. für 1860 S. 71) in den Früchten von *Rhamnus infectoria* und *Hippophae rhamnoides*, so wie in dem Holze von *Rhus continus* erkannt hatte, ist er jetzt von Rochleder (Sitzungsberichte der K. K. Acad. der Wiss. zu Wien) auch in den grünen Theilen der

*Calluna* (*Erica*) *vulgaris* in einer nicht unbedeutenden Menge entdeckt worden.

**Chinasäure** =  $C^{14}H^{24}O^{12}$  oder  $H^2 + C^{14}H^{20}O^{10}$ . Diese Säure, welche bekanntlich zuerst (1770) in den Chinarinden aufgefunden und als nur diesen eigenthümlich angesehen worden war, welche dann aber auch in *Vaccinium Myrtillus* (Jahresb. für 1860 S. 31) und in *Coffea arabica* (Jahresb. für 1861 S. 39) erkannt wurde, ist nun auf Buchheim's Anrathen von Oehren (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 305) in

*Galium Mollugo* aufgesucht und auch sicher nachgewiesen worden, so dass sie nun schon als ein im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommender Körper erscheint. Die Auffindung der Chinasäure in dieser früher wohl einmal als Heilmittel gebrauchten aber schon lange verlassenen und auch in anderen Beziehungen kaum beachteten Stellate würde daher nur eine beschränkte Bedeutung haben; aber dadurch, dass sie Oehren darin mit der Absicht aufsuchte, um daran die Erforschung und Auflösung eines noch unsicher erklärt gebliebenen pathologischen Phänomens zu knüpfen, worin er auch sehr glücklich gewesen zu seyn erscheint, hat sie eine sehr grosse wissenschaftliche Wichtigkeit erlangt, nämlich für die Erklärung, woraus und wie die Hippursäure =  $H + C^{18}H^{16}NO^5$  in den Harn der Grasfresser gelange.

Nachdem sich bekanntlich die Annahme von Vauquelin, zufolge welcher die Säure im Harn der Grasfresser Benzoesäure sey, die durch den Genuss gewisser Gräser, worin sie gebildet enthalten wäre, hineinkomme, schon in so fern als ein Irrthum herausgestellt hatte, dass die Säure in dem Harn nicht Benzoesäure, sondern die Hippursäure betrifft, deren Auftreten man jedoch nachher durch Bildung aus der Benzoesäure erklären zu können glaubte, als Ure die Entdeckung gemacht hatte, dass diese Säure beim Durchgang durch den Organismus im Harn als Hippursäure auftritt (Jahresb.



für 1842 S. 156), nachdem ferner schon Bleitreu gezeigt hatte, dass die Gräser keine Benzoesäure, sondern Tonkasäure (Jahresb. für 1842 S. 31) und für 1863 S. 6) enthalten, welche wegen ihrer Giftigkeit ebenfalls nicht als das Material zur Bildung der Hippursäure angesehen werden konnte, und sowohl Hallwachs (Jahresb. für 1857. 2. S. 60) als auch Weissmann (Jahresb. für 1858 S. 66) noch viel weiter gehend nachgewiesen hatten, dass alle gewöhnlichen Futterkräuter weder Benzoesäure und andere Benzoylverbindungen, noch die damit in genetischer Beziehung stehenden Cinnamylverbindungen und Populin enthalten, sah man sich wegen der Bildung der Hippursäure auf die Annahme beschränkt, dass sie in Grasfressern ein zur Ausleerung bestimmtes Oxydationsproduct, namentlich von Proteinstoffen (Jahresb. für 1858 S. 148) seyn müsse, bis Lautemann (Jahresb. für 1862 S. 147) zeigte, wie die Chinasäure künstlich leicht in Benzoesäure verwandelt werden könne und dass sie beim Durchgang durch den Organismus in Hippursäure verwandelt im Harn auftrete, welche letztere Beobachtung er weiter zu verfolgen versprach, ohne aber meines Wissens diesem Versprechen bis jetzt nachgekommen zu seyn.

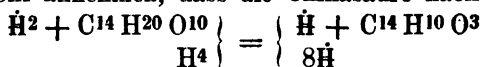
Es handelte sich daher nun darum, der kurzen Angabe von Lautemann das Ansehen einer blossen Zufälligkeit zu nehmen und demnach also 1) factisch zu beweisen, dass die Chinasäure beim Durchgang durch den Organismus wirklich in Hippursäure verwandelt wird, und 2) nachzuweisen, dass die Chinasäure im Pflanzenreich auch so verbreitet vorkomme, um überhaupt als Quelle der Hippursäure im Harn der Grasfresser angesehen werden zu können, und mit diesen Nachweisungen hat nun Oehren einen vortrefflichen Anfang gemacht, indem er nicht allein entschieden den Gehalt an Chinasäure in dem Galium Mollugo erkannt und festgestellt, sondern es auch durch geeignete pharmacologische Versuche wohl unzweifelhaft erwiesen hat, dass nicht die Rubichlorsäure, welche er neben der Chinasäure in dem Galium Mollugo fand (und welche auch Schwarz — Jahresb. für 1852 S. 47 — in Galium verum und G. Aparine entdeckte), sondern die Chinasäure es ist, welche beim Durchgang durch den Organismus in Hippursäure übergeht, und welche daher wenigstens *eine* der Quellen für diese Säure im Harn der Grasfresser betrifft, worüber ich das Speciellere hier übergehen und der Physiologie überlassen muss, indem ich nur noch das Folgende daran knüpfen zu sollen glaube.

Während Oehren nämlich die Chinasäure als die alleinige Quelle der Hippursäure im Harn der Grasfresser zu nehmen scheint, habe ich sie so eben als wenigstens *eine* derselben bezeichnen zu müssen geglaubt. Denn *einerseits* kann es doch wohl nicht in Abrede gestellt werden, dass Thiere, wenn sie Benzoesäure oder irgend einen damit im genetischen Zusammenhang stehenden Körper allein oder mit ihren Nahrungsstoffen verschlucken, auch daraus im Harn auftretende Hippursäure erzeugen würden, und *andererseits* dürfte das Vorkommen der Chinasäure im Pflanzenreich und namentlich in den Futterkräutern erst noch weiter zu verfol-

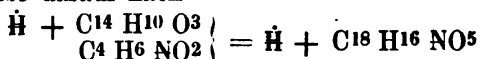
gen sein, als es Oehren gethan hat, ehe man sie für die alleinige constante Quelle der Hippursäure erklärt. *Galium mollugo*, *G. verum*, *G. aparine*, *G. uliginosum*, *G. boreale* etc. sind allerdings als gute Futterkräuter bekannt und zum Theil auch ziemlich häufig, aber doch nicht so verbreitet und den Thieren zur Nahrung so zugänglich, dass sie allein jene Erklärung rechtfertigen. Nachdem Oehren daher die Existenz der Chinasäure in *Galium mollugo* festgestellt und auch ziemlich sicher in der Wurzel der

*Rubia tinctorum* erkannt hatte, stellt er selbst nur als eine Hypothese die Ansicht auf, dass sie wahrscheinlich auch in allen *Galium*-Arten, ja selbst in allen Rubiaceen, Gräsern etc. vorkommen dürfte, worin sie also erst noch nachgewiesen werden muss.

Eine andere, dann noch aufzuklärende Frage ist die, wie die Chinasäure in die Hippursäure übergeht, worüber sich Oehren nicht ausspricht. Nach den vorliegenden Thatsachen könnte man allerdings wohl annehmen, dass die Chinasäure nach



durch Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff und Ausscheidung von 8 Atomen Wasser zunächst in wasserhaltige Benzoessäure übergehe, und dass diese darauf nach



irgend woher, nach Ure aus der Harnsäure und nach Anderen (Jahresb. für 1854, 2 S. 55) aus Glycocoll, den isolirt noch unbekannten, aber beim Austritt aus der Hippursäure bekanntlich sich mit H in Glycin oder Glycocoll verwandelnden Complex =  $\text{C}^4 \text{H}^6 \text{NO}^2$  aufnehme und damit vereinigt als Hippursäure auftrete, womit dann auch das öfter bemerkte Vorkommen von Benzoessäure neben der Hippursäure im Harn aufgeklärt erscheinen würde; indessen könnte die Hippursäure auch gleich direct durch die Reaction eines stickstoffhaltigen Complexes auf die Chinasäure erzeugt werden, worüber natürlich weitere Versuche entscheiden müssen.

**Gerbsäure.** Die verschiedenen Methoden zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure in daran reichen Pflanzensubstanzen von Fehling, Müller, Monier, Hammer, Persoz, Fleck, Sackur, Wolff, Mittenzwei, Handtke, Gerlandt etc., von denen ich die wichtigeren in den vorhergehenden Jahresberichten, die letzteren z. B. im Jahresb. für 1864 S. 8 mitgetheilt habe, sind sowohl von Gauhe (Fresenius' Zeitschrift für analyt. Chemie III, 122) theilweise, als auch von Hallwachs (Gewerbeblatt für das Grossherzogthum Hessen 1865 No. 51—52) umfassender einer vergleichend-experimentellen Prüfung unterzogen und nach den Erfolgen in ihren Leistungsfähigkeiten besprochen worden. Wie vor auszusehen war, so haben sich dabei jene Methoden für den technischen Gebrauch, wozu sie ja auch vorzugsweise bestimmt waren, entweder als hinreichend genügend, oder zu umständlich, oder zu

unsicher herausgestellt. So wurde die Methode nach Fehling mit Thierleim sowohl von Gauhe als auch von Hallwachs eben so schwierig als unsicher befunden. Nach dem Verfahren von Gerlandt erhielten weder Gauhe noch Hallwachs genaue und brauchbare Resultate. Die Methode von Monier und Löwenthal mit übermangansaurem Kali hat beiden sehr gute Resultate ergeben. Das Verfahren von Hammer durch Berechnung der Gerbsäure aus dem specif. Gewicht gibt sowohl nach Gauhe als auch nach Hallwachs eben so einfach als sicher die richtigsten Bestimmungen. Die Methode von Handtke durch Fällung mit essigsauerm Eisenoxyd und essigsauerm Natron gibt nach Gauhe und Hallwachs keine brauchbare Resultate, Das Verfahren von Persoz gibt leicht recht gute Resultate. Die Methode von Fleck mit essigsauerm Kupferoxyd ist nach Hallwachs zwar etwas zeitraubend, gibt aber, wiewohl ein wenig zu niedrige, so doch für die Technik ganz brauchbare Resultate, während derselbe nach dem Verfahren von Mittenzwei durch Berechnung der Gerbsäure nach dem absorbirten Sauerstoff auf einem eben so schwierigen als langsamen Wege zwar etwas zu hohe, aber immerhin doch brauchbare Resultate bekam.

Auch Pribram (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XV, 520) hat jene verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Gerbsäure in ihrer Ausführungsweise zusammengestellt, aber nicht um sie nach eignen Versuchen kritisch zu beurtheilen, sondern nur um eine von ihm erforschte neue Methode so daran zu schliessen, dass sie in der Einfachheit und Genauigkeit alle bisherigen Bestimmungen zu übertreffen erscheint. Dieses neue Verfahren besteht nun darin, dass man den gerbsäurehaltigen Auszug mit Bleizucker ausfällt und nach dem erhaltenen gerbsauren Bleioxyd die Gerbsäure berechnet, nicht nach dem Trocknen und Wägen, sondern aus seinem Volum, nachdem es sich in der ausgefallten Flüssigkeit eine bestimmte Zeitlang abgesetzt hat.

Pribram findet es auffallend, dass man bei allen bisherigen Aufsuchungen einer practischen Methode noch nicht auf den Gedanken gekommen sei, den Bleizucker in Anwendung zu bringen, der doch, wie alle früheren und nun auch seine jetzt eigends dafür angestellten Versuche erwiesen hätten, die Gerbsäure vollständig ausfalle. — Offenbar wurzelt aber die Vernachlässigung des Bleizuckers zu diesem Endzweck wohl nur in der gewiss nicht unbegründeten Annahme, dass der Bleizucker viele andere Körper in den Auszügen von Pflanzensubstanzen neben der Gerbsäure mit ausfällt und dass gerbsaures Bleioxyd eine sehr variable Zusammensetzung haben kann. Auch Pribram hat sich diese alsfalsigen Vorwürfe nicht verhehlt, aber er findet in ersterer Beziehung, dass in den für technische Zwecke zur Prüfung auf Gerbsäure in Betracht kommenden Materialien, z. B. in der Eichenrinde, der Gehalt an solchen Körpern, welche durch den Bleizucker mit gefällt werden könnten, als Oxalsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Pektinsäure, Citronensäure etc., im Verhältniss zur Gerbsäure so ge-

ringfügig sey, dass er bei einer im Uebrigen wirklich practischen Bestimmungsmethode für technische Zwecke (Gerben, Färben, Tinte etc.) nicht in Betracht gezogen zu werden brauche. Und in der zweiten Beziehung hat er die Niederschläge sowohl in einer Lösung von Galläpfelgerbsäure als auch in einem Auszuge von Knoppem und von Eichenrinde durch Bleizucker theils nach dem Trocknen und theils nach dem bereits erwähnten Absetzen analysirt und dabei gefunden, dass sie in ihrer Zusammensetzung, je nachdem man sie herstellt und trocknet, wohl etwas variiren können, dass aber dieselben nicht so abweichend ausfallen, um nicht darauf eine ganz einfache und bequeme Bestimmungsmethode der Gerbsäure in den Materialien, bei welchen es für technische Verwendungen sich nicht einmal um 1 oder 2 Proc. mehr oder weniger handele, gründen zu können, wenn man mit jenen Materialien (z. B. Eichenrinde, Knoppem etc.) auf folgende Weise verfahren wolle:

Allemaal 1 Gramm der gröblich gepulverten Substanz wird mit 20 Grammen reinem Wasser 1 Stunde lang heiss digerirt, der Auszug in ein etwa 200 Cub. Centimeter fassendes Cylinderglas, welches vom Grunde bis oben in Cubic-Centimeter eingetheilt ist, filtrirt und der ungelöste Rückstand mit Wasser nachgewaschen, bis der Auszug mit diesem Nachwaschwasser zusammen 100 C. C. beträgt. Dann löst man 1 Gramm Bleizucker in so viel Wasser, dass die Flüssigkeit 50 C. C. beträgt, setzt diese zum Auszuge, schüttelt gut durch einander und lässt den entstandenen Niederschlag sich absetzen. Nach 18stündiger Ruhe beobachtet man nun die Anzahl von Cubic-Centimetern, welche der Niederschlag in dem Glas-cylinder einnimmt, und berechnet nach derselben die Procente von Gerbsäure, welche 100 Theile der angewandten Substanz enthalten, und zwar einfach nach der folgenden Tabelle, worin (a) die Anzahl der Cubic-Centimeter des Niederschlags und (b) die Procente an Gerbsäure in der geprüften Substanz ausweisen:

(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
		18	7,50	35	19,16	52	33,33	69	47,50	85	60,83
2	0,83	19	7,91	36	20,00	53	34,16	70	48,33	86	61,66
3	1,25	20	8,33	37	20,83	54	35,00	71	49,16	87	62,50
4	1,66	21	8,75	38	21,66	55	35,83	72	50,00	88	63,33
5	2,08	22	9,16	39	22,50	56	36,66	73	50,83	89	64,16
6	2,50	23	9,58	40	23,33	57	37,50	74	51,66	90	65,00
7	2,92	24	10,00	41	24,16	58	38,33	75	52,50	91	65,83
8	3,33	25	10,83	42	25,00	59	39,16	76	53,33	92	66,66
9	3,75	26	11,66	43	25,83	60	40,00	77	54,16	93	67,50
10	4,16	27	12,50	44	26,66	61	40,83	78	55,00	94	68,33
11	4,58	28	13,33	45	27,50	62	41,66	79	55,83	95	69,16
12	5,00	29	14,16	46	28,33	63	42,50	80	56,66	96	70,00
13	5,42	30	15,00	47	29,16	64	43,33	81	57,50	97	70,83
14	5,83	31	15,83	48	30,00	65	44,16	82	58,33	98	71,66
15	6,25	32	16,66	49	30,83	66	45,00	83	59,16	99	72,50
16	6,66	33	17,50	50	31,66	67	45,83	84	60,00	100	73,33
17	7,08	34	18,33	51	32,50	68	46,66				

Es ist dabei leicht einzusehen, dass sowohl diese wie alle vorher erwähnten Bestimmungen zwar die Quantität der Gerbsäure annähernd finden lassen, aber nicht die Art derselben ausweisen, sondern dass die letztere auf anderen Wegen erforscht werden muss.

Um bei irgend einer dieser Bestimmungen durch das gewöhnliche Vorhandensein von Pektinstoffen keine Fehler zu begehen, rath Löwe (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 471), dieselben dadurch ganz aus dem Spiele zu bringen, dass man die Pflanzensubstanzen mit Wasser erschöpft, den geklärten Auszug mit einem Tropfen Essigsäure versetzt, zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit starkem Alkohol auszieht (wobei die Pektinstoffe und vielleicht auch noch andere hinderliche Körper zurückbleiben), das Filtrat durch Verdunsten vom Alkohol befreit, wieder in Wasser löst, filtrirt und nun darin die Bestimmung der Gerbsäure nach einer guten Methode vornimmt.

Wäre für die Bestimmung nicht auch noch der mögliche Umstand zu berücksichtigen, dass in den Pflanzensubstanzen die Gerbsäure mehr oder weniger in einer Verbindung vorkommen könnte, die durch Wasser nicht ausgezogen wird, und deren Gerbsäure bei der technischen Anwendung jener Substanzen eine gewisse Bedeutung haben kann?

Die bisher vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden sind endlich auch von Wagner (Zeitschrift für analytische Chemie V, 1) der Reihe nach vorgeführt und in Betreff ihrer Vor- und Nachtheile besprochen worden, und er hat statt derselben eine neue Methode erprobt und empfohlen, welche darin besteht, dass man den Auszug von Vegetabilien mit einer filtrirten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin volumetrisch ausfällt, und zur Erkennung der vollendeten Ausfällung die Cinchoninlösung mit ein wenig Anilinroth färbt, indem so lange, als noch Gerbsäure vorhanden, dieses Anilinroth mitgefällt wird und die Farbe in der Flüssigkeit verschwindet, dieselbe aber anfängt sich roth zu färben, wenn alle Gerbsäure ausgefällt worden ist, deren Verbindung mit Cinchonin Wagner zu  $C_{40}H_{48}N_2O_2 + 2C_{28}H_{32}O_{16}$  annimmt, um danach die Berechnung für die Gerbsäure zu machen.

Die Probeflüssigkeit zu diesen Bestimmungen wird erhalten, wenn man 4,523 Grammen schwefelsaures Cinchonin in Wasser löst, die Lösung mit etwas essigsaurem Anilinroth (Rosanilin), etwa 0,008 bis 0,1 Gramm, roth färbt und bis zu 1000 Cub. Centimeter (= 1 Liter) mit Wasser verdünnt. Allemal 1 C. C. dieser Lösung entspricht 0,01 Gramm Gerbsäure oder für allemal 1 Gramm angewandter gerbsäurehaltiger Substanz 1 Proc. Gerbsäure. Zweckmässig ist es auch, der Probeflüssigkeit  $\frac{1}{2}$  Gramm Schwefelsäure zuzusetzen, weil diese die Unlöslichkeit des gerbsauren Cinchonins erhöht und das Absetzen desselben befördert.

Für die Bestimmung der Gerbsäure kocht man dann 10 Grammen von der gerbsäurehaltigen Substanz mit destillirtem Wasser bis zur Erschöpfung aus, und setzt den vereinigten und filtrirten Auszügen noch so viel Wasser zu, dass der gesammte Auszug

500 C. C. beträgt, so dass also 50 C. C. desselben 1 Gramm der gerbsäurehaltigen Substanz entsprechen. Diese 50 C. C. davon versetzt man nun so lange mit der Cinchonin-Probeflüssigkeit, bis der Auszug anfängt, die rothe Farbe des Anilinroths beizubehalten, als Indicator der vollendeten Ausfällung, und berechnet dann für allemal 1 C. C. der verbrauchten Cinchoninflüssigkeit 0,01 Gramm Gerbsäure. Auf diese Weise fand Wagner von der Gerbsäure in

Eichenspiegelborke	10,80	Proc.
Gewöhl. Eichenrinde	6,25	„
Fichtenrinde	7,33	„
Buchenrinde	2,00	„
Sumach	13,0 bis	16,50 „
Valonen	19,0 bis	26,75 „
Dividivi		19,00 „
Bablah		14,50 „
Entölte Weinkernen		6,50 „
Hopfen		4,25 „

Hierdurch bekommt das bisher vernachlässigte Cinchonin eine eben so unerwartete als gewiss zweckmässige und sehr ausgebreitete Verwendung, und es ist klar, dass wenn man viele solcher Bestimmungen macht, es sich der Mühe auch lohnt, das Cinchonin aus den Fällungen wieder zu gewinnen und in wieder anwendbares schwefelsaures Cinchonin zu verwandeln, zu welchem Endzweck man sie sich ansammeln lässt, dann mit Bleizucker und Wasser kocht, bis die röthliche Farbe des Ungelösten in eine braune übergegangen ist und sich alles Cinchonin aufgelöst hat. Dann wird filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure von Blei befreit, filtrirt und verdunstet, wobei es auch nöthig werden kann, noch etwas Schwefelsäure zuzufügen, um alles Cinchonin als schwefelsaures Salz zu erhalten.

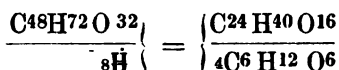
*Concretionen in Birnen* oder die wohlbekannten, gewöhnlich Steine genannten, unregelmässig gestalteten und harten Missbildungen im Fleisch der Birnen sind von Erdmann (Annal. der Chemie und Pharmacie CXXXVIII, 1—19) chemisch untersucht worden, und hat es sich dabei herausgestellt, dass sie nicht, wie man früher wohl mal geglaubt hat, unorganische Ausscheidungen oder wahre Steine sind, wie z. B. Harnsteine, sondern dass sie, wie auch schon Duhamel und Meyen nachgewiesen hatten, in dem saftigen Zellgewebe auftretende, durch einen eigenthümlichen krankhaften Zustand entstehende Verhärtungen organischer Natur betreffen, die wir als ein ganz eigenthümliches Glycosid betrachten können, welches Erdmann

*Glycodrupose* nennt und nach der empirischen Formel  $C_{48}H_{72}O_{32}$  zusammengesetzt fand.

Die chemische Erforschung war dadurch veranlasst worden, dass Erdmann Concretionen zur Untersuchung mitgetheilt bekam, welche sich in den Excrementen eines Patienten gefunden hatten und für ein phatologisches Product des menschlichen Organismus gehalten wurden, an denen aber Erdmann sehr bald die wahre Herkunft und Bedeutung erkannte.

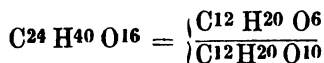
Die aus den Birnen rein abgesonderten Verhärtungen bilden (gleichwie die aus den Excrementen gesammelten) kleine, schwach gelbrothe Körner, welche beim Erhitzen auf Platinblech nicht schmelzen, sondern unter Entwicklung stechender Dämpfe, aus denen sich ein saures Liquidum condensiren lässt, verbrennen. Jod färbt sie nicht blau. Kalte concentrirte Schwefelsäure färbt sie braun, ohne dass dabei eine Bläuung durch Jod hervorzubringen ist, aber Wasser zieht aus der braunen Masse Traubenzucker aus. Von Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff, verdünnten Säuren, Alkalien und von Kupferoxyd-Ammoniak werden sie nicht aufgelöst, aber beim Kochen werden sie durch Alkalien braun und durch verdünnte Säuren roth. Verdünnte Salpetersäure löst sie beim Erhitzen nur theilweise auf.

Kocht man kleine Körner davon mit Salzsäure von 1,059 spec. Gewicht gerade  $\frac{1}{4}$  Stunde lang, so erfolgt eine Spaltung und Verwandlung nach



in 4 Atome Traubenzucker, der sich auflöst, und in einen anderen Körper, der sich nicht auflöst, nahezu die Hälfte vom Gewicht der Körner beträgt, und welchen Erdmann

*Drupose* genannt hat, zusammengesetzt also nach der Formel  $C^{24}H^{40}O^{16}$ . Dieser Körper besitzt dann eine graurothe Farbe, ist aber sonst im Ansehen und in seinen Eigenschaften den ursprünglichen Körnern noch bis zum Verwechseln ähnlich. Kocht man ihn aber mit verdünnter Salpetersäure, so spaltet sich die Drupose wiederum nach



in den Körper  $C^{12}H^{20}O^6$ , welcher durch die Salpetersäure weiter oxydirt wird zu anderen Verbindungen, welche Erdmann nicht weiter verfolgt hat, und in wahren

*Zellstoff* =  $C^{12}H^{20}O^{10}$ , der in Gestalt von blassgelb gefärbten Körnern auftritt, die, wenn man sie in Kupferoxyd-Ammoniak auflöst und durch Salzsäure wieder ausfällt, alle chemischen Eigenschaften von reinem Zellstoff besitzen.

Erdmann glaubt nun die Entstehung der Glycodrupose (der Concretionen in den Birnen) entweder aus Stärke oder aus Gummi auf folgende Weise erklären zu können:

Zunächst gehen 2 Atome davon (zusammen  $C^{12}H^{20}O^{10}$ ) durch Umformung in Zellstoff über, während 2 andere Atome durch Verlust von 4 Atomen Sauerstoff in den Complex =  $C^{12}H^{20}O^6$  verwandelt werden, der durch Vereinigung mit dem Zellstoff die Drupose =  $C^{24}H^{40}O^{16}$  erzeugt.

Daneben treten 4 Atome Stärke oder Gummi 4 Atome Wasser ab, wodurch sie in den Complex von  $C^{24}H^{32}O^{16}$  übergehen, der nun mit der Drupose die Glycodrupose =  $C^{48}H^{72}O^{32}$  erzeugt.

Erdmann ist ferner der Ansicht, dass diese Glycodrupose im



Pflanzenreich weiter verbreitet vorkomme, und dass namentlich die harte Fruchtschale der Drupaceen von ihr in einer noch dichterem Form ausgemacht werde etc. (Vergl. weiter unten den Artikel „Anatomie der Chinarinden“).

### 3. Arzneischaft des Pflanzenreichs nach natürlichen Familien geordnet.

#### Mycetes. Pilze.

*Penicillium crustaceum* Fries. Ueber die Entstehung dieses Schimmelpilzes und die Formen desselben, welche die verschiedenen Hefarten betreffen sollen, hat Hallier in mehreren rasch auf einander gefolgtten Abhandlungen seine Beobachtungen und Erfahrungen mitgetheilt, wodurch er unsere so verschiedenartig aufgefassten und dadurch noch so verwirrt gebliebenen Kenntnisse davon endgültig aufgeklärt und damit zugleich auch die erste vollständige Entwicklungsgeschichte des gemeinsten unter allen Schimmelpilzen vorgelegt zu haben behauptet.

Nachdem er die erzielten Resultate darüber in mehreren für die botanische Mycetologie berechneten Abhandlungen (Botanische Zeitung XXIV, 9, 22 und 60) ganz speciell erörtert und mit Zeichnungen erläuternd aufgestellt hatte, resumirt er dieselben im „Archiv der Pharmacie CLXXV, 193“ für pharmaceutische Zwecke, und glaube ich mit einem wörtlichen Referat dieser letzteren Arbeit hier völlig zu genügen:

„Die Pinselkonidien bringen bei normaler Keimung einen Schlauch hervor, der mehrzellig wird, sich an beliebigen Stellen der Zelle durch Aussackungen verzweigt und an den Enden des Hauptfadens und der Zweige Aeste bildet, welche nicht an beliebigen Stellen, sondern an den oberen Enden der Zellen, dicht unter der Scheidewand, hervorbrechen, ebenfalls aus Aussackungen des Primordialschlauchs entstehend. Diese Aeste stehen meist abwechselnd. Ihre Endzelle verbreitet sich keilförmig zu einem Pinselträger, welcher in der Regel 3, seltener 1 bis 4 oder mehrere spindelförmig, stark lichtbrechende Zellen, die Kettenträger, an seinem oberen breiteren Ende hervorschiebt. An jedem Kettenträger schnürt sich eine Kette von kugeligen (in manchen Flüssigkeiten länglichen) Konidien ab, welche die nämliche Pflanze hervorbringen, sofern die Bedingungen die nämlichen bleiben. Alle Zellen sind anfangs mit Plasmakernen erfüllt, welche entweder schon in der Zelle oder doch, sobald sie in Freiheit gelangen, die Vacuolen und Zellen verlassend, in schwärmender Bewegung sind. Diese winzigen Schwärmer, von denen ich nachgewiesen habe (Jennaische Zeitschrift für Medecin u. Naturwissenschaft. 1865. II, 2 S. 231) dass sie wirklich die Zellen verlassen können, ohne die Zellwand zu verletzen, und dass sie in dünnflüssigen Medien durch Platzen der Sporen ins Ungeheure vermehrt werden, wurden bis in die neueste Zeit hinauf für Vibrionen, Bacterien, Proteinsplitter,

Proteidetritus etc. erklärt, aber alle diese Worte verstecken nur die Unkenntniss des Ursprungs dieser Körper. Ihre Entwicklung zu langen gegliederten Fäden (*Leptothrix*), das Zerfallen dieser Fäden in gährungsfähigen Flüssigkeiten, die Entstehung der gemeinen, oder *Leptothrix*-Hefe, aus den Schwärmern und Gliedern der *Leptothrix* habe ich schon, 1865 (Botanische Zeitung XXIII, No. 18, 30, 38 und 39) genau genug geschildert. Das Wesentliche dabei ist, dass die Schwärmer und Glieder, bevor sie sich abzuschneiden fortfahren, ihren Umfang bedeutend vergrößern und zuletzt in einem hellen Lumen einen oder bei beginnender Theilung zwei glänzende Kerne zeigen. Die Abschnürung ist im Wesentlichen dieselbe, wie beim *Leptothrix*-Faden. Die gemeinste aller Hefearten ist bis in die neueste Zeit mit der *Torula*-Hefe identificirt und verwechselt worden. Diese entsteht durch seitliche Sprossung der Konidien. Die Individuen bilden hier kleine, zierliche verästete Büsche (*Horminiscium*), deren Glieder an der Ursprungsstelle verjüngt sind. Die *Leptothrix*-Hefe zeigt aber nie mehr als höchstens drei Glieder im Zusammenhange, und niemals sind die Zellen, an einem Ende verjüngt, sondern bei *Penicillium* stets fast kreisrund. Beide Hefesorten sind also ihrem Ursprunge nach durchaus verschieden; auch kommt, obgleich ähnliche Bedingungen beide Formen hervorrufen, die *Torula*-Form keineswegs immer neben der *Leptothrix*-Hefe vor, sondern nur dann, wenn der Boden zu flüssig ist, um die Keimung der Konidien zu gestatten. Viele Pilze bringen Aehnliches hervor und es ist keineswegs Gährung im strengsten Sinne des Worts nöthig. Bei jeder Zersetzung von flüssiger Materie kommen Hefebildungen vor. Der Fall, welchen De Bary (Beiträge zur Morphologie und Physiologie der Pilze. Frankf. 1865 S. 51) für *Exoascus Pruni* Fuckel anführt, ist offenbar eine solche *Torula*-Bildung und nicht die Keimung des Pilzes. Für diese muss es eines anderen, noch unbekannten Mutterbodens bedürfen.“

„Wir haben nun also eine Schimmelform, eine *Leptothrix*-Form, eine *Leptothrix*-Hefe und eine *Torula*-Hefe von *Penicillium* kennen gelernt. Eine dritte, von beiden genannten ganz verschiedene Hefe erhält man durch Aussaat von Pinselkonidien auf fette Oele. Man ahnte längst, dass bei dem Ranzigwerden der fetten Oele eine Art von Gährung die Ursache sey. Sät man nun die Konidien z. B. auf Mohnöl, so setzen sie einfach den Process der Kettenbildung fort, sie bilden also sehr lange Ketten von Konidien, welche demnach sich nicht durch seitliche Sprossung, wie die *Torula*-Hefe, sondern durch Abschnürung, wie die *Leptothrix*-Hefe, vermehren. Trotzdem hat diese Konidien-Hefe mit der *Leptothrix*-Hefe fast gar keine Aehnlichkeit, wie auch ihr ganz verschiedener Ursprung denken lässt. Die Konidien strecken sich etwas in die Länge und werden etwas kleiner, haben aber sonst ganz die Beschaffenheit gewöhnlicher Pinselkonidien, d. h. sie sind dunkel, glänzend und haben deutlichen dunklen Inhalt. Eine genaue Beschreibung dieser Hefebildung habe ich schon in der „Botan. Zeitung XXIII, 372“ gegeben.

„Auch über die vierte und merkwürdigste Hefeform war bisher das grösste Dunkel verbreitet. Pasteur hat schon gezeigt, dass bei dem Sauerwerden der Milch (vergl. Jahresbericht für 1859 S. 151) eine ganz eigenthümliche Hefe vorkomme. Diese Hefe, welche ich aus gleich anzuführenden Gründen Gliederhefe nenne, besteht aus abgerundet viereckigen, hellen und scharf doppelt begrenzten Zellen mit zahlreichen, ziemlich kleinen Plasmakernen. H. Hoffmann zeigt in seiner neuesten Arbeit, wie aus dieser bei der Milchsäure-Gährung auftretenden Hefe stets Mucorineen hervorgehen, eine Beobachtung, welche ich schon vor 2 Jahren (Jenaische Zeitschrift f. Medicin und Naturwissenschaften II, 2 S. 237) mit zahlreichen anderen Thatsachen combinirt erkannt hatte. Ich hielt indessen die Veröffentlichung damals und auch später zurück, weil ich keinen vollständigen Entwicklungsgang nachweisen konnte. Hoffmann operirt mit einem Material, welches nicht geeignet ist, einen klaren Ueberblick über den ganzen Zusammenhang zu geben, denn die sogenannte Trockenhefe enthält, wie jede käufliche Hefe, Gemische von Elementen verschiedener Pilze. Trotzdem ist mir das kahle Resultat, dass die Trockenhefe, welche unter Verhältnissen entsteht, wo die Bildung von Milchsäure nicht ausgeschlossen sein kann, stets Mucorineen hervorbringt, höchst wichtig und interessant erschienen als ein Beleg für meine Entwicklungsgeschichte des *Penicillium*, welcher von meinen Untersuchungen ganz unabhängig ist. Milch, Brod und Hefe im käuflichen Zustande sind für eine vollständige Aufhellung fast ganz unbrauchbar. Ein einziges Mal gelang es mir, auf der Milch eine Entwicklung des *Penicillium* zu beobachten, welche von der Normalform abweicht.“

„Für gewöhnlich bildet sich auf der Milch nach Aussaat von *Penicillium*-Sporen nur Gliederhefe und überhaupt gar kein normal fructificirender Pilz. Die Hefe entsteht folgendermaassen: Anfangs sieht man einzelnen Sporen und Gliedern des *Penicillium* ihre Schwärmer entlassen; es entsteht *Leptothrix* und *Leptothrix*-Hefe; sehr bald aber verschwinden diese Hefezellen wieder, sie schwellen sehr stark an und schnüren durch etwas seitliche Sprossung Gliederhefe ab. Dieser Process ist aber höchst untergeordnet. Die grosse Masse der Gliederhefe entsteht aus dem gleichzeitig keimenden *Penicillium*-Konidien. Schon die Keimung ist sehr abweichend. Die Konidien quellen um das 3- bis 6fache auf, ziehen sich etwas in die Länge und treiben den Keimschlauch meist etwas seitlich hervor. Dieser bildet nur eine einzige vegetative Zelle aus, an der sich sofort immer kürzer werdende, zuletzt fast kugelige Glieder abschnüren. Hier ist also ein ähnlicher Vegetationsprocess, wie bei *Achorion*, nur dass die Starrheit der Gliederpflanze im diametralen Gegensatze zu der knorrigten Beschaffenheit des *Achorion Schönleini* steht. An trocknen Stellen, besonders an der Oberfläche der Milch, verästet und verzweigt sich die Gliederpflanze ganz ähnlich wie *Penicillium*, aber auf der Milch bringt sie äusserst selten normale Pinsel hervor. Ein einziges Mal

sah ich am Rande eines Milchtropfens, der mehrere Monate luftdicht abgeschlossen gestanden hatte, Pinselpflanzen, welche in den Achseln ganz normaler Pinseläste einfache oder zweitheilige Sporangien trugen. Um zur Klarheit zu gelangen, muss man das Medium verändern, wobei mir eine Beobachtung zu Hülfe kam. Die Faeces des Menschen enthalten stets ungeheure Mengen von *Leptothrix*-Fäden, ferner Konidien von *Penicillium* und untergeordnet hier und da verschiedene Sporen anderer Pilze.“

„Unter Wasserverschluss gehen aus den Faeces, worin die Milchsäure wohl nie ganz fehlt, im normalen Falle nie *Leptothrix*-Hefezellen, sondern stets Milchsäurehefe- oder Gliederhefe-Zellen hervor. Ich säete einmal *Penicillium* auf die Faeces und verfolgte genau dasselbe Verhalten der Konidien, wie auf der Milch, nur mit dem Unterschiede, dass hier stets Mucorineen-Pflanzen und meist auf den trockneren Stellen auch Pinselpflanzen hervorbroschen. Um hinter den wahren Sachverhalt zu kommen, säete ich die aus Pinselkonidien durch die oben geschilderte Keimung hervorgebrachten Gliederzellen in Glycerin. Hier entfalteten sie ein energisches Wachstum, welches freilich nur von kurzer Dauer ist. Sie keimen in der mehrfach angegebenen Form und schnüren Glieder ab. Wo sich aber 2 Keimlinge nahezu oder völlig berühren, da treten sie mit einander in Copulation, entweder ohne Weiteres oder durch Aussendung einer kurzen Aussackung. Diese Copulationen bei den Schimmelpilzen sind bis jetzt ganz übersehen worden, sind aber von der höchsten Bedeutung für die Fructification. Die Copulation scheint fast überall vorzukommen. Ich verfolgte sie bei der *Penicillus*-Pflanze von *Aspergillus* und *Penicillium* und schilderte bereits in der „Bot. Zeitung XXIV, 10“ den Einfluss, welchen sie auf die Pinselbildung haben. Weit grösser ist derselbe bei den Gliederpflanzen; bei diesen schwellen jetzt einzelne interstitielle und endständige Zellen, sehr häufig z. B. die schon leer gewordenen Konidien des Keimlings, stark an, füllen sich mit Plasmakernen, welche häufig *Leptothrix*-Bildungen hervorrufen, umgeben sich mit doppelter Membran, ziehen ihren körnigen Inhalt auf eine Anzahl von Punkten zusammen und bilden, indem sie diese Gruppen mit einer gelatinösen Membran umkleiden, dieselben zu Sporen, sich selbst aber zu Sporangien mit Endosporangium und Episporangium um. Solche Pflanzen senden aus anderen Zellen wunderlich gewundene und verzweigte Aeste mit interstitiellen Sporangien aus. Sehr bald entstehen an solchen Aesten und aus ihren Enden lange, gliedlose Fäden, an deren Spitze das anfangs schlauchförmige Ende sich mit trübem Inhalt füllt, sich durch eine Scheidewand trennt und dann in derselben Weise zu einem grösseren, meist zweizelligen Sporangium sich ausbildet. Man erkennt in dieser Pflanze die *Ascophora Mucedo* Tode, welche die Sporangien-Pflanze für *Penicillium* ist.“

„Dass mehrere Konidienpilze nur Formen von Mucorineen sind, glaubte ich an verschiedenen Beispielen nachweisen zu können, und es wird dadurch gewissermaassen bestätigt, dass Hoffmann

verschiedene Arten aus Trockenhefe erzog. Die Thecasporien in den Sporangien bringen wieder Mucorinen hervor, wenn sie einen Milchsäure enthaltenden Boden finden. Auch auf fremdem Boden keimen sie, aber langsamer und weniger kräftig. Sind die Gliederpflanzen einmal ausgebildet, so scheinen die daraus hervorgehenden Sporangium-Pflanzen weniger wählerisch bezüglich des Bodens zu sein.“

„Meine Untersuchungen über *Penicillium* geben nun folgende Hauptresultate:

1. Die Gattungen *Leptothrix*, *Horminiscium*, *Achorion*, *Trichophyton* (Oelhefe), *Menthaagrophytes*, *Cryptococcus* u. a. sind aus der Mycetologie zu streichen, weil sie nur Vegetationsformen von *Penicillium* und anderen Pilzen sind.

2. Das *Penicillium crustaceum* durchläuft einen Generationswechsel, in welchem man 3 Hauptstufen unterscheiden muss, nämlich a) die Konidienpflanze oder Pinselpflanze, b) die Gliederpflanze und c) die Sporangienpflanze (*Ascophora*).

3. *Penicillium* und *Ascophora* sind nicht verschiedene Gattungen, sondern 2 der eben genannten Stufen und zwar die Hauptformen. Vielleicht gehört das *Achorion* der Gliederpflanze an.

4. Es gibt keinen absoluten Unterschied zwischen Hefeboden und Schimmelboden, denn auch der Schimmel zersetzt seinen Boden. Die Begriffe: Gärung und Hefebildung decken sich nicht absolut, denn Hefebildung kann im schwachen Grade auch stattfinden, wo sich chemisch keine Gärung nachweisen lässt.

5. Das *Penicillium crustaceum* Fr. zeigt die folgenden Vegetationsreihen:

a. *Schimmelreihe*. Pinselpflanze, deren Standort bekannt ist.

b. *Achorionreihe*. In der Oberhaut des Menschen und mancher Thiere. Wahrscheinlich gehört die Gliederpflanze in diese Reihe, welche auf Milchsäure enthaltendem Boden entsteht oder doch durch sie begünstigt wird.

c. *Gliederhefe*. Entsteht aus Sporen (Pinselkonidien), *Leptothrix* und *Leptothrix*-Hefe durch Keimung. Diese bringt die Gliederpflanze hervor mit den Konidien ähnlichen Gliedern, welche den Abschnürungsprocess, so bald sie frei sind, fortsetzen.

d. *Asken- oder Sporangium-Pflanze*. Entsteht durch Copulation der Gliederpflanzen.

e. *Leptothrix-Reihe*. Entsteht aus den Plasmakernen (Schwärmern) durch Kettenbildung.

f. *Leptothrix-Hefe*. Entsteht aus *Leptothrix*-Schwärmern und Gliedern bei der geistigen Gärung.

g. *Konidien-Hefe*. Entsteht aus Pinselkonidien kettenweise auf fetten Ölen.

h. *Torula-Reihe* (*Horminiscium*) entsteht durch Sprossung der Pinselkonidien bei der geistigen Gärung.“

Wie nun diese Pilzgebilde die verschiedenen Verwandlungen, welche wir Gärungen nennen, ohne Verlust an den Materialien dazu bewirken, ist nicht weiter erörtert worden.

## Lichenes. Flechten.

An die schon früher mitgetheilten Resultate seiner Untersuchungen über die eigenthümlichen Bestandtheile der Flechten (Jahresb. für 1861 S. 10) reiht Hesse jetzt die Ergebnisse weiterer Nachforschungen. Nachdem er bei seiner früheren Untersuchung von der schon von Knop entdeckten *Usninsäure* =  $C^{36}H^{36}O^{14}$  zwei isomerische Modificationen, die Alpha-Usninsäure und die Beta-Usninsäure nachgewiesen, hat er seit der Zeit in der

*Usnea barbata* Hoffm. eine der gewöhnlichen Usninsäure bis zum Verwechseln ähnliche Säure gefunden, die er

*Carbo-Usninsäure* nennt, weil er sie nach der Formel  $C^{36}H^{32}O^{16}$  zusammengesetzt fand, dieselbe sich also durch ein plus von  $C^{2}O^2$  und durch ein minus von  $H^4$  von der obigen Usninsäure unterscheidet, und hegt er daher auch die Ansicht, dass sie sich noch einmal in diese werde verwandeln lassen.

Inzwischen differirt die von Hesse für seine neue Säure erhaltene Formel nur um  $H^2$  von der, welche Knop ursprünglich für seine, vorzüglich aus *Usnea*-Arten erhaltene Usninsäure gefunden hatte, nämlich =  $C^{36}H^{34}O^{14}$ , während Hesse für die aus der *Ramalina calicaris* und *Cladonia rangifera* erhaltenen beiden isomerischen Modificationen der Usninsäure die gemeinschaftliche Formel  $C^{36}H^{36}O^{14}$  aufstellt. Sollte Knop wohl einen so grossen Fehler bei seiner Analyse gemacht haben und sollte daher die neue Carbo-Usninsäure, nicht die eigentliche ursprüngliche Usninsäure repräsentiren, Hesse's Alpha-Usninsäure und Beta-Usninsäure dagegen eine andere neue Säure betreffen?

Die von Hesse zur Bereitung der Carbo-Usninsäure verwandte *Usnea barbata* war von der „*China Huanuco contorta*“ und der „*China regia convoluta*“ gesammelt worden, was den Resultaten noch ein besonderes Interesse gewährt, und er erhielt die Säure daraus auf folgende Weise:

Die Flechte wurde, um einer Verwandlung der Säure darin durch Alkohol vorzubeugen, zunächst in Wasser aufquellen gelassen, dann Kalkhydrat damit vermischt und nun erst die Mischung mit verdünntem Weingeist ausgezogen. Wird dann der filtrirte Auszug gelinde erwärmt und mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die neue Säure krystallinisch ab. Zur Reinigung wird sie abfiltrirt, mit verdünntem Alkohol kalt abgewaschen, wieder mit Kalkhydrat zusammengerieben, die Mischung mit verdünntem Alkohol ausgezogen, der filtrirte Auszug mit Salzsäure gefällt und die ausgeschiedene Säure noch ein Paar Mal mit Aether behandelt (durch heissen und starken Alkohol verwandeln sich bekanntlich die Säuren der Flechten in Säure-Aether. — Jahresb. für 1849 S. 28.)

Die reine Carbo-Usninsäure bildet schwefelgelbe Prismen, ist wasserfrei, in Wasser unlöslich, schwerlöslich in Alkohol und Aether (von dem letzteren lösen nämlich 334 Theile nur 1 Theil Säure auf), leicht löslich in Kalilauge und Natronlauge, aber sie ist eine so schwache Säure, dass man sie durch Kohlensäure daraus wie-

der niederschlagen kann. Chlorkalk und Eisenchlorid färben sie nicht. Sie schmilzt bei  $+195^{\circ},4$  zu einer braungelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Löst man sie in siedendem Alkohol, so entwickelt sie etwas Kohlensäure, während dieses beim Kochen ihrer Lösung in Barytwasser nicht stattfindet, wohl aber, wenn diese Lösung in einem verschlossenen Glase dem Einfluss des Sonnenlichts ausgesetzt wird, indem dann gelbgefärbter kohlensaurer Baryt ausgeschieden wurde und eine dunkle Flüssigkeit entstand, worin aber weder Betaorcin, noch ein analoger Körper gebildet worden war, aus welcher dagegen Salzsäure eine Säure niederschlug, welche nichts Anderes als Everssäure war. Von den sogenannten *Farbenflechten* hat ferner Hesse (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXIX, 22) die

*Roccella fuciformis* Ach. mit bandförmigem, ziemlich verästelten und bis 1 Fuss langen Thallus und seitlichen Apothecien (welche die *Lima*-, *Angola*-, *Mozambique*-, *Zanzibar*- und *Ceylon*-Orseilleflechte des Handels betrifft) und die

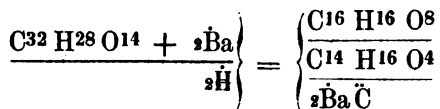
*Roccella tinctoria* DecC. mit einem stielrunden, pfriemenförmigen, wenig verzweigten und selten fructificirenden Thallus (welche die *Cap vert*-Orseilleflechte des Handels ist) aufs Neue untersucht.

Von diesen beiden Flechten enthält nach Hesse die erstere nur *Erythrin* und die letztere nur *Lecanorsäure*, wodurch also die bisherigen Angaben darüber eine wesentliche Berichtigung und Compensation erfahren. Die

1. *Lecanorsäure* wird aus der *Roccella tinctoria* am besten durch Behandeln mit Aether ausgezogen. Man erhält damit einen Auszug, der filtrirt und einer gelinden Destillation unterworfen, einen reichlichen grünlich-weißen und krystallinischen Rückstand gibt, welcher, wenn man ihn mit Kalkmilch behandelt, die entstehende Lösung filtrirt, mit Schwefelsäure fällt und den gewaschenen Niederschlag in heissem Alkohol löst, die Lösung filtrirt und erkalten lässt, die reine *Lecanorsäure* in Prismen liefert.

Die reine krystallisirte *Lecanorsäure* fand Hesse nach der Formel  $C_{32}H_{28}O_{14} + 2H$  zusammengesetzt, womit auch die von Schunck (Jahresb. für 1849 S. 28) bei den Analysen erhaltenen Zahlen übereinstimmen, wonach derselbe aber eine andere Formel dafür berechnete. Die  $2H$  gehen daraus nicht bei gewöhnlicher Temperatur, aber leicht bei  $+100^{\circ}$  weg. Im Uebrigen besitzt sie die von demselben angegebenen Eigenschaften, nur fand Hesse die Säure schon in 24 Theilen Aether von  $+20^{\circ}$  löslich, während sie nach Schunck 80 Theile von  $+15^{\circ},5$  zur Lösung davon erfordern sollte. Die Säure löst sich in Barytwasser und durch Kohlensäure kann man den überschüssigen Baryt ausfällen, ohne dass die *Lecanorsäure* mit ausgefällt wird (wodurch sich dieselbe vom *Erythrin* unterscheidet und dieses von jener getrennt werden kann), und die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte neutrale Flüssigkeit kann unverändert lange Zeit stehen, während darin beim Ueber-

schuss an Baryt rasch eine Veränderung eintritt, und erhitzt man sie mit diesem Ueberschuss an Baryt, so schlägt sich nach



kohlensaurer Baryt nieder und die Flüssigkeit enthält dann folgende Körper :

a) *Orcin* =  $\text{C}^{14}\text{H}^{16}\text{O}^4$ , was beim Erkalten der von kohlensau-rem Baryt filtrirten Flüssigkeit aufgelöst bleibt, und

b) *Orsellinsäure* =  $\text{C}^{16}\text{H}^{16}\text{O}^8$ , die beim Erkalten in Krystallen daraus anschießt. Dieselbe Verwandlung erfährt die Lecanorsäure auch beim Kochen ihrer Lösung in Alkohol, aber mit dem Unter-schiede, dass die neben dem entstehenden Orcin auftretende Orsell-insäure mit 1 Atom Weingeist =  $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{O}^2$  sich umsetzt in 1 Atom Wasser und in

c) *Orsellinsäure-Aether* (Heeren's Pseuderythrin, Schunck's Lecanorsäure-Aether) =  $\text{C}^4\text{H}^{10}\text{O} + \text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^7$ , welche beide dann durch Verdunsten krystallisirt erhalten werden können.

Beim Kochen der Lecanorsäure mit Amyl-Alkohol entstehen ebenfalls in analoger Art sowohl Orcin als auch orsellinsaures Amyloxyd =  $\text{C}^{10}\text{H}^{22}\text{O} + \text{C}^{16}\text{H}^{14}\text{O}^7$ . Endlich so hat Hesse aus der Lecanorsäure mit Brom eine

d) *Dibromlecanorsäure* =  $\text{C}^{32}\text{H}^{24}\text{Br}^2\text{O}^{14}$  und eine *Tetrabromle-canorsäure* =  $\text{C}^{32}\text{H}^{20}\text{Br}^4\text{O}^{14}$  dargestellt und beschrieben, auf die ich aber hier nur hinweisen kann.

2. *Erythrin* wird aus der bandförmigen *Rocella fuciformis* am besten nach der Vorschrift von Stenhouse (Jahresb. f. 1848 S. 7) bereitet, durch Behandeln also der Flechte mit Kalkmilch etc., nur muss man sich vorher überzeugen, dass man auch die richtige Flechte vor sich hat, dadurch, dass man den filtrirten Auszug mit Kohlensäure behandelt und erforscht, ob dabei auch Erythrin ge-fällt wird und keine andere Flechtensäure in der Lösung bleibt, weil eine andere sehr ähnliche Flechte allein dafür oder beige-mengt vorkommt, welche kein Erythrin sondern eine andere, durch Kohlensäure nicht fällbare Säure enthält. Denn wäre dies der Fall, so würde man den filtrirten Kalkauszug nach Stenhouse's Angabe nicht mit Salzsäure oder Schwefelsäure, sondern mit Koh-lensäure fällen müssen, um die andere Flechtensäure in der Lösung zurückzulassen.

Die neuen Analysen, welche Hesse mit dem reinen Erythrin ausgeführt hat, ergaben dieselbe Formel, wie sie Lamparter und Luynes (Jahresb. für 1865 S. 8) berechnet haben, nämlich  $\text{C}^{40}\text{H}^{44}\text{O}^{20}$ , aber im lufttrocknen Zustande ist es =  $\text{C}^{40}\text{H}^{44}\text{O}^{20} + 3\text{H}$ , welche 3 Atome Wasser daraus theils im Exsiccator, vollständig aber erst bei  $+ 100^\circ$  daraus weggehen.

Während sich das Erythrin durch Kochen mit Alkohol, wie er schon früher selbst und darauf auch Lamparter zeigte, in



Pikroerythrin und in Orsellinsäure-Aether verwandelt, verhält es sich mit Aether ganz indifferent, und es bedarf davon 328 Theile zur Lösung bei  $+20^{\circ}$ . Ebenso verwandelt es sich beim Erhitzen mit Baryt- oder Kalkwasser so leicht und schön in Orsellinsäure und Pikroerythrin, dass Hesse nicht einsieht, wie Luynes angeben konnte, dass die Orsellinsäure dabei wohl entstehe, sich aber gleich weiter verwandele. — Das Weitere darüber, grösstentheils nach Hesse's und Anderer früheren Mittheilungen bekannt, muss in der Abhandlung nachgelesen werden.

#### Filices. Farrn.

*Cibotium Barometz.* Aus einer durch ihre geschichtliche Einleitung und besonders durch hinzugefügte Resultate eigener Studien über die *Penawar*, *Pakoe-Kidang* und *Pulu*, genannten Spreuhaare verschiedener Farrn (Jahresb. für 1860 S. 15) sehr interessanten Abhandlung von Vogl (Zeitschrift d. Oesterreichischen Apothekervereins III, 539—545) mache ich hier die folgenden Mittheilungen.

Diese Arbeit scheint dadurch veranlasst worden zu sein, dass Vogl die von Vinke über die blutstillende Wirkungsweise dieser Spreuhaare gegebene Erklärung nicht stichhaltig zu sein erschien, weil, wie Vinke ja auch selbst angibt, die Haare nicht continuirliche Röhren, sondern Reihen von über einander gesetzten und durch Scheidewände von einander getrennten Zellen darstellen. Ich werde daher zunächst die Beschreibung, welche Vogl von diesen verschiedenen Spreuhaaren gibt, vorlegen und darauf die Erklärung, welche derselbe nun von ihrer blutstillenden Wirkung aus seinen Versuchen folgert, am Ende hinzufügen.

Die Spreuhaare von diesem *Cibotium Barometz* mit seinen schon früher referirten Spielarten betreffen den schon seit etwa 100 Jahren aus dem europäischen Handel spurlos verschwundenen wahren

*Penawar* oder, das *Agnus scythicus*, etc., früherer Schriftsteller. Vogl bekam eine echte Probe desselben von Schöff zur Verfügung. Die Spreuhaare desselben sind etwa 1 Zoll lang, goldgelb und seideglänzend. Jedes Haar davon besteht aus einer Reihe von über einander gesetzten, mit horizontalen und stark wellig gefalteten Querwänden versehenen Zellen, welche fast durchaus platt gedrückt sind, so dass der ganze Zellenfaden bandförmig erscheint.

Die Länge jeder Zelle beträgt in der Mitte eines Spreuhaars, etwa 0,14 Linien, ihre Breite 0,02 Linien, wonach sich die Länge zur Breite wie 7 : 1 verhält. Ausser Luft schliessen die Zellen äusserst feine Fäden und Klümpchen von einer farblosen und der inneren Zellenfläche anhängenden Substanz, und nur einzelne derselben ein oder das andere kleine Stärkekörnchen ein. — Etwas verschieden davon zeigen sich die Spreuhaare von

*Alsophila lurida*, *Chnoophora tomentosa* f. *Balanium chrysotrichum* etc.; welche bekanntlich den sogenannten

*Pakoe-Kidang*, der Javaner ausmachen, der zuerst von etwa 24 Jahren durch Hasskarl mit Erfolg in Holland eingeführt wurde und dann bald eine allgemeinere Aufnahme fand, und welcher anfänglich für den wahren Penawar gehalten wurde, bis Oudemans (Jahresb. für 1857 S. 10) den ungleichen Ursprung nachwies. Die Spreuhaare des Pakoe-Kidang sind nämlich 1 bis 3 Zoll lang, an der Basis goldgelb und höher nach oben broncefarbig, seide- oder fast metallglänzend und weich anzufühlen. Die Länge ihrer Zellen variiert: die untersten derselben in jedem Haar, sind ganz kurz und so lang als breit, nach oben in der Länge zunehmend, so dass sich dieselbe in Mitte des Haares zur Breite wie 4:1 verhält! Ihre absolute Länge dürfte zwischen 0,2 und 1, und ihre Breite zwischen 0,02 und 2 Linien schwanken, so dass sie im Ganzen viel grösser sind, als jene des Penawars und des folgenden Pulu. Die Zellen sind durchaus flach gedrückt und zugleich abwechselnd an den Verbindungsstellen je zweier Zellen in der Achse des Haars um 90° verdreht, was die Ursache des so auffallenden, fast metallähnlichen Glanzes beim Pakoe-Kidang ist. Eine ähnliche Drehung der Zellen zeigen auch die Haare des Penawars und des Pulu. Die Scheidewände der Zellen sind aber eben so, wie bei diesen beiden, wellig gefaltet. Von den feinen weissen Fäden und Klumpen in den Zellen wird weiter unten das Speciellere vorkommen.

*Cibotium glaucum*, *C. Chamissoi* und *C. Menziesii*. Die noch nicht beschriebenen Spreuhaare dieser Farrn, deren gemeinschaftliche und sehr ausgebreitete Verwendung schon im Jahresbericht für 1860 S. 18 unter dem Namen

*Pulu* nachgewiesen worden ist, besitzen dagegen in ihrer Structur eine auffallend grosse Aehnlichkeit mit dem Penawar. Die Haare desselben sind nämlich hellgelb bis braungelb, seidenglänzend und weich anzufühlen. Ihre Zellen haben eine Länge von 0,18 und eine Breite von 0,009 bis 0,024 Linien, so dass sich ihre Länge zur Breite wie 10 zu 1 verhält. Häufig sind alle Zellen, oder doch wenigstens die oberen eines Haars, vollkommen cylindrisch. Bei vielen Haaren erscheint die Verbindungsstelle je zweier anstossender Zellen deutlich eingeschnürt und die Querwand selbst wellig gefaltet, wobei die Falten zahlreicher aber niedriger sind als beim Penawar. Der Inhalt der Zellen zeigt dasselbe Verhalten, wie bei dem Penawar, doch trifft man bei dem Pulu selten eine Zelle an, die nicht mehrere, zuweilen selbst reichlich Stärkekörnchen enthielte. Diese Stärkekörnchen sind ellipsoidisch, flach gedrückt, gewöhnlich in Gruppen und gebogenen Reihen angeordnet, und ihre Grösse beträgt 0,002 bis 0,003 Linien im Durchmesser.

In den Zellen des Pulu zeigen sich die bei dem Penawar erwähnten weissen Fäden und Klumpen spärlicher als bei dem Pakoe-Kidang.

Die *Zellenwände* der Haare, sowohl beim Penawar, als auch beim Pakoe-Kidang und Pulu sind sehr zart, und bestehen sie aus

Zellstoff, der durch Kochen mit Kalilauge ganz entfärbt wird und sich dann sowohl in Kupferoxyd-Ammoniak, als auch in concentrirter Schwefelsäure auflöst, in der letzteren zunächst mit Verwandlung in ein Produkt, welches durch Jod blassblau gefärbt wird. Die in den Zellen vorkommenden, durch Jod direct blau werdenden *Stärkekörnchen* sind bei den chemischen Analysen von Franchie, de Vrij und van Bemmelen (Jahresb. für 1856 S. 9) auffallender Weise nicht erkannt worden, und die in den Zellen beobachteten weissen *Fäden* und *Klumpen* betrachtet Vogl als den Rückstand, welchen der frühere Inhalt der Zellen beim Austrocknen hinterlassen hat.

Betrachtet man endlich die Spreuhaare des Pakoe-Kidang trocken unter einem stärker vergrößernden Mikroskop, so erblickt man fast in jeder Zelle derselben ein Netzwerk von feinen fadenartigen Bildungen, von denen die stärkeren für Pilzhyphen imponiren. Zwischen den Maschen derselben liegen, gewöhnlich von einer klumpigen oder undeutlich körnigen und farblosen Masse umgeben, oder in eine solche Masse eingesenkt, Gruppen von meist ovalen, flachen, 0,0012 bis 0,0042 Linien im Durchmesser haltenden Stärkekörnchen, wovon einzelne zuweilen mit einer gelben Substanz ringförmig umgeben sind. Lässt man dann unter das Deckgläschen einen Tropfen Wasser eintreten, so sieht man die Zellen nur wenig davon aufnehmen, fügt man aber dem Wasser ein wenig kohlenensaures Natron hinzu, so erfolgt sofort eine rasche Aufnahme der Flüssigkeit von den Zellen: die erwähnten Fäden und Klumpen fangen an sich mit orangenrother Farbe aufzulösen, an den Seiten tritt die bisher fein begrenzte Zellwand deutlich doppelt contourirt hervor, die Breite der Zellen nimmt bedeutend und in dem Verhältniss wie 2 : 3 zu, und je länger die Einwirkung der alkalischen Lösung dauert, desto deutlicher beobachtet man die fortschreitende Lösung der Fäden und Klumpen, und desto deutlicher tritt die Quellung der Zellenmembran, so wie die Füllung und Anschwellung der Zellen überhaupt hervor, so dass sie endlich mit einer rothbraunen Flüssigkeit und darin schwimmenden Stärkekörnchen gefüllt erscheinen. Mit verdünnter Kalilauge erfolgt die Lösung augenblicklich: die Zellen nehmen eine burgunderrothe bis braunrothe Färbung an und werden fast ganz undurchsichtig, während einzelne Zellen durch die starke Füllung mit einem spiralig verlaufenden Riss in der Wandung platzen.

Ganz ähnlich, wenn auch weniger kräftig, wie die Lösung des kohlenanren Natrons, wirkt nun auch das Blut, offenbar in Folge seines Gehalts an Alkali als wichtigstes Verflüssigungsmittel desselben. Lässt man ein Spreuhaar von einem Blutropfen umspülen, so sieht man deutlich sowohl eine Quellung der Zellenmembran als auch eine Füllung der Zellen mit einer Flüssigkeit, während die Blutkörperchen zusammenschrumpfen und schliesslich zu formlosen Massen aggregirt der Aussenfläche der Zellen anhängen, und ist die unterste Zelle des Haars offen, so füllt sich dieselbe rasch mit den Blutkörperchen.

Völlig eben so verhalten sich auch die Haare des Pulu, nur treten die Lösungsphänomene der Fäden und Klumpen nicht so deutlich hervor, weil dieselben spärlich in der Zelle vorkommen, und aus einer Schnittwunde, deren Blutung sie vortrefflich gestillt hatten, herausgenommene Puluhaare waren aufgequollen, die Zellen derselben cylindrisch und ihre Wandung braun geworden.

Die bereits bei dem Pakoe-Kidang völlig feststehende ausgezeichnete blutstillende Wirkung hat Vogl nun auch in gleichem Grade, wenn nicht noch kräftiger, bei dem Pulu erkannt, und er glaubt daher, dass sie der *Culcita* (Jahresb. für 1860 S. 18) ebenfalls nicht mangeln werde, in Folge dessen dieses so höchst empfehlenswerthe blutstillende Mittel (selbst schon durch den Pulu allein) hinreichend massenhaft und viel billiger, als durch den Pakoe-Kidang für den allgemeinen Gebrauch zugänglich gemacht erscheint.

Was nun endlich die Erklärung der blutstillenden Wirkung anbetrifft, so betrachtet Vogl nach den vorstehenden Resultaten seiner Versuche die Wirkung nicht, wie Vinke, als durch die Capillarität der Haare bedingt sondern, offenbar richtiger, als das Resultat einer chemischen Anziehung und Quellung, in Folge welcher nämlich dem Blute einerseits von dem vertrockneten Zelleninhalte (ein Glycosid?) zu seiner Lösung das Alkali und andererseits von der Zellenwand zu ihrer Quellung das Wasser bis zu dem Grade entzogen werden, dass die eiweissartigen Bestandtheile desselben coaguliren und die blutenden Enden der Gefässe verschliessen. Und ist es nun richtig wie Seubert (Buchn. Repert. LXXXVI, 263) schon 1844 gefunden zu haben angiebt, dass auch die schuppenförmigen und aus kleinen, kurzen und ellipsoidischen Zellen zusammengesetzten Spreublättchen von *Polypodium aureum* blutstillend wirken, so erscheint auch durch sie jede Capillarwirkung ausgeschlossen und die Quellung eine Hauptrolle bei der blutstillenden Wirkung zu spielen.

Nach allem diesem will es auch ziemlich gleichgültig scheinen, ob man die Haare, wie Vinke empfahl, mit dem abgeschnittenen Ende, oder ob man sie in beliebiger Lage als Schopf in die blutende Wunde einbringt, je nachdem sich dieses Einbringen am besten bewirken lässt. — Als

*Puleae Cibotii* s. *Stipticae* können daher von nun an der Pakoe-Kidang und der Pulu mit gleichen Erfolgen angewandt werden.

#### Gramineae. Gramineen.

*Saccharum officinarum*. Der immer weiter ausgedehnte Umfang auf der Erdoberfläche, welchen schon jetzt die Plantagen von von Zuckerrohr in Indien und von Runkelrüben in europäischen Ländern zur Gewinnung von Rohrzucker einnehmen, ist nach De Vrij's (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. I, 270) Ansicht schon gegenwärtig, natürlich bei weiterer Ausdehnung in der Folge noch viel mehr, grösser wie der, welchen die zunehmende Bevölkerung

in den Tropen zum Bebauen mit Reis und in Europa zum Anbauen von Getreide und Futterkräutern nothwendig bedarf, und legt er daher Beobachtungen vor, welche diesen Uebelstand abzuheben ihm geeignet erscheinen, nämlich über die *Arenpalme*: *Arenca saccharifera*.

Nachdem De Vrij schon bei seiner Reise nach Java auf Ceylon die von Engländern ausgeführte Gewinnung von Zucker (im Handel *Jaggery*, genannt) aus der Palmyrapalme (*Borassus flabelliformis*) gesehen hatte, widmete er nach der Ankunft in der Preanger Regentschaft auf Java seine Aufmerksamkeit insbesondere der Fabrikation von alljährlich mehreren Tausend Pfund Zucker aus der Arenpalme von den Eingeborenen. Diese Gewinnung wird dort so ausgeübt, dass beim Beginn des Blühens zweckmässige Einschnitte in den Blütenstengel gemacht werden, aus denen dann der zuckerhaltige Saft ausfliesst, den man in Röhren, welche aus Bambusstämmen gemacht, und eine Zeitlang eingeräuchert worden sind, auffängt, darauf sogleich in eisernen Kesseln bis zu einem gewissen Grade einkocht und in prismatischen Formen erstarren lässt.

Während Reinhardt den so erhaltenen Zucker für blossen Traubenzucker erklärt hatte, hat jetzt De Vrij nachgewiesen, dass der Palmensaft nur Rohrzucker enthält, aber daneben auch einen Proteinstoff, der denselben in dem ausgeflossenen Saft je nach den Umständen, befördert auch durch die dortige Hitze des Klima's, mehr oder weniger in Traubenzucker verwandelt, was die Eingeborenen durch das Auffangen in den eingeräucherten Röhren und durch das baldige Einkochen empirisch zu vermindern suchen. Denn als De Vrij den ausfliessenden Saft direct in Alkohol fliesen liess, und dadurch coagulirt ausgeschiedenen Proteinstoff abfiltrirte, und das Filtrat einkochte, bekam er nur Rohrzucker.

De Vrij berechnet, dass aus den auf einem Flächenraum von 3000 Quadratmeilen cultivirbaren Arenpalmen alljährlich 48000 Pfund Zucker gewonnen werden könnten, und er glaubt die Aufmerksamkeit auf den Anbau dieser Palme für die Fabrikation von Zucker um so mehr lenken zu sollen, weil die Arenpalme in einem Boden gedeihe, der für Reis und Cerealien ganz untauglich sey, und weil dieselbe dem Boden nichts entziehe, was demselben fortwährend mit Kosten wieder ersetzt werden müsse, während Runkelrüben und Zuckerrohr den Boden durch Wegnahme grosser Mengen von seinen Bestandtheilen aussaugen.

#### Irideae. Irideen.

*Crocus sativus*. Ueber eine neue Verfälschung des *Safrans* giebt Bentley (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 452) specielle Auskunft, nämlich die mit den Staubgefässen von einer *Crocus*-Art, höchst wahrscheinlich von dem *Crocus sativus* selbst.

Dieser Safran war, mit einer Empfehlung versehen, von zwei Spaniern in England eingeführt, aber auch sonst schon, wiewohl nicht so stark verfälscht, beobachtet worden.

An und für sich hatte dieser Safran eine grosse Aehnlichkeit mit echtem Safran, aber bei genauerer Betrachtung konnte eine fremde Beimischung in ansehnlicher Menge nicht verkannt werden und beim Uebergiessen mit Wasser stellte sich dieselbe ganz deutlich heraus. Das Wasser färbt sich bekanntlich mit *echtem* Safran nur langsam dunkel orange gelb, die Flüssigkeit bleibt auch nach dem Durchrütteln völlig klar, und nach dem Durchdringen des Wassers erkennt man eben so leicht als sicher die Narben, welche den echten Safran bilden müssen. Mit dem in Frage stehenden falschen Safran dagegen färbte sich das Wasser sogleich und ziemlich ähnlich, aber die Flüssigkeit war und blieb auch in der Ruhe trübe und unter den aufgequollenen und deutlich gewordenen Narben traten dann die Staubgefässe unverkennbar hervor, in Gestalt von kleinen zu zusammenhängenden Massen an einander haftenden Körnern, zumal wenn dieselben unter einem Mikroskop betrachtet wurden. Ungefähr betrugen die Staubgefässe  $\frac{2}{3}$  und die echten Narben  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des Safrans, und sind sie wahrscheinlich schon beim Abschneiden der Narben mit eingernndet worden.

In Betreff des Safrans verdient auch eine neue Droque alle Beachtung, worüber Archer (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VI, 462) unter dem Namen

*Cap-Safran* einige Nachrichten gibt, indem sie wegen des Namens wohl zur Verfälschung und Substituierung des Safrans benutzt oder dafür gehalten werden könnte, zumal sie im Ansehen, Geruch, Geschmack und Färbvermögen eine ungemeine Aehnlichkeit mit echtem Safran besitzt. Diese Droque ist unter obigem Namen vom Cap aus in den europäischen Handel gekommen, und zur Erkennung derselben bedarf es wohl bloss bemerkt zu werden, dass sie keine Narben betrifft, sondern die rothen Blüthen einer kleinen Scrophularinee, welche auf dem Cap der guten Hoffnung sehr häufig und so, wie bei uns die *Linaria vulgaris*, vorkommt und für welche der botanische Name noch unbekannt zu sein scheint, wenigstens nicht angegeben worden ist. Versuche mit kleineren nach England versuchsweise gesandten Portionen davon berechtigten zu der Annahme, dass dieser Cap-Safran noch mal ein eben so billiger als bedeutender Concurrent des wahren Safrans, wenigstens als Farbmaterial werden kann. Nach Angaben vom Dr. Pappe in seinem „Prodromus Florae capensis“ soll dieser Cap-Safran auch ähnliche Wirkungen, wie echter Safran, besitzen und daher auf dem Cap, gleichwie dieser bei uns, sowohl zum Färben als auch zum medicinischen Gebrauch benutzt werden.

#### Asphodeleae. Asphodeleen.

*Scilla maritima*. Im Jahresber. für 1864 S. 19, habe ich die Resultate mitgetheilt, zu welchen Schroff durch seine vortrefflichen Forschungen über die *rothe* und *weisse Meerzwiebel* gekommen war, und zwar nach einem mir gütigst zugesandten Separat-

Abdruck aus den medicinischen Jahrbüchern der Aerzte in Wien. Derselbe hat nachher seine Abhandlung auch in der „Zeitschrift des Oesterr. Apotheker-Vereins III, No. 1—4“ mitgetheilt, zwar in Betreff der pharmacologischen Verhältnisse angemessen verkürzt, aber dagegen in botanischer und pharmacognostischer Beziehung etwas ausführlicher und specieller, jedoch so, dass ich es nicht für nöthig hielt, im vorigen Jahresberichte noch Nachträge daraus zu liefern, und wenn ich jetzt wieder darauf zurückkomme, so geschieht dies aus dem Grunde, dass Schroff in dieser letzten Mittheilung die am Ende der Abhandlung kurz aufgestellten Resultate seiner Forschungen noch um ein neues vermehrt und alle übrigen so abgekürzt hat, dass sie, ohne weitere Erörterung aus der Abhandlung mitgetheilt und gelesen, leicht irrige Auffassungen zur Folge haben können und dass dieses bereits Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XV, 99) schon so ergangen ist, indem derselbe nur die von Schroff kurz formulirten Resultate allerdings wortgetreu vorführt, aber zu dem zweiten:

„Bei uns kommt im Handel vorzugsweise die rothbraune und „nur ausnahmsweise die weisse Meerzwiebel vor.

in einer daran gehängten Notiz die Bemerkung macht:

„Wiggers behauptet das Gegentheil, so wie dass *Scilla maritima* nur die rothe, nicht auch die weisse Meerzwiebel liefere.“

Darin wird mir eine Behauptung untergeschoben, die ich nicht gemacht habe, wie sich aus dem Folgenden von selbst ergibt.

Wer nämlich Schroff's Abhandlung lesen will, wird sich sehr bald überzeugen, dass derselbe mit den beiden ersten Worten „Bei uns“ ausschliesslich nur Oesterreich begreift und dass ausserdem dabei nur der ganze, frische und noch lebende Bulbus der *rothen Scilla maritima* zu verstehen ist, woraus Oesterreichische Apotheker nach altherkömmlichem Gebrauch und auch nach ihrer Pharmacopoe alle gebräuchlichen Meerzwiebel-Präparate und daher auch durch Zerschneiden und Trocknen die trockne Droge herstellen.

Dagegen habe ich in meinen Angaben immer nur von der in Streifen geschnittenen und getrockneten Meerzwiebel des Handels gesprochen, und wer sich die Mühe geben will, in allen anderen deutschen Ländern die Vorräthe bei Droguisten und in Apotheken anzusehen, wird gewöhnlich die *Scilla alba sicca* und nur ausnahmsweise einmal schlechte *Scilla rubra sicca* zu sehen bekommen, was auch Schroff nirgends in Abrede stellt.

Ich habe ferner nachgewiesen und behauptet, dass die *Scilla rubra sicca* und *Scilla alba sicca* des Handels nicht von einerlei Bulbus gewonnen sein könnten, welche Ansicht bekanntlich Murray (Apparat. Medicam. V, 92) in irriger Weise zuerst aufgestellt hat und welche dann bisher als richtig festgehalten worden war. Diese meine Behauptung ist auch noch wahr und wird sie auch von Schroff völlig bestätigt. Dass aber der die *Scilla alba sicca* des Handels liefernde Bulbus einer den rothen Farbstoff nicht entwickelnden Spielart von *Scilla maritima* angehört, haben wir erst durch Schroff erfahren, während ich der Ansicht war, dass hier

eine andere Asphodelee vorliege, und dürfte man mir wohl nur diesen Irrthum noch vorwerfen können, obgleich ich ihn selbst schon im Jahresberichte für 1864 S. 21 anerkannt habe.

Uebrigens bemerkt der eben so gründliche als vorsichtige Schroff doch auch noch, dass er keineswegs behaupten wolle, dass man die *Scilla alba sicca* nicht theilweise auch von einer andern Asphodelee einsammeln könnte, und darüber dürfte ich wohl einmal Auskunft zu geben im Stande sein, der ich mehrere weisse, 2 bis 4 Pfund schwere, lebende Bulbi von der Pflanze acquirirt habe, von der die *Scilla alba sicca* unseres Handels wirklich gewonnen wird. Sie treiben bereits schöne Blätter und hoffe und wünsche ich gar sehr, dass sie auch einmal blühen, um Schroff's Angaben auch in dieser Beziehung zum Abschluss zu bringen.

Inzwischen hat derselbe auch diesen Nachweis mir nicht gönnt, indem er zufolge einer neuen Mittheilung (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 107) drei lebende Bulbi einer Vegetation unterwarf, welche aus einem der grösseren Vorräthe ausgewählt worden waren, wie solche das Handlungshaus Pflanzert's Nachfolger in Wien für österreichische Apotheker von Zeit zu Zeit herbeischafft und welche, wie vorhin schon angeführt, gewöhnlich die rothe Varietät betreffen und nur zuweilen einmal einzelne weisse Bulbi beigemengt enthalten. Schroff hatte Gelegenheit, einen ganz rothen, einen ganz weissen und einen den Uebergang zwischen beiden vermittelnden Bulbus für die Vegetation daraus auswählen zu können, und war er dabei so glücklich, dass alle 3 nicht erst Blätter, wie die meinigen, sondern sogleich einen Blüthenschaft mit Blüthen und zum Theil auch Saamen entwickelten, wiewohl nicht gleich rasch und auch nicht gleich kräftig, worüber Schroff ganz specielle Angaben und Messungen vorlegt, aber doch so, dass derselbe nun 3 Formen von der *Scilla maritima* L. unterscheiden zu müssen sich berechtigt hält, von denen die mit einem durch und durch ganz rothen Bulbus wohl als die eigentliche Naturpflanze und die beiden anderen als Spielarten von derselben anzusehen sein dürften, und dass er sie folgendermaassen botanisch charakterisirt:

*Scilla maritima bulbo rubro.* Hatte einen 40 Zoll hohen *Blüthenschaft* getrieben und an dem oberen Ende desselben eine  $5\frac{1}{4}$  Zoll lange *Blüthentraube* entwickelt. Die *Blüthenstiele* waren weiss und 5 Linien lang. Die *Perigonblätter* zeigten auf der Rückseite an der Spitze einen deutlichen und grossen, aus zahlreichen purpurnen Punkten gebildeten Fleck und waren  $4\frac{1}{2}$  Linie lang, die äusseren  $1\frac{1}{2}$  Linie und die inneren 2 Linien breit. Die *Blüthenachse* war roth mit weissen Längsstreifen, die *Antheren* gelb und der *Fruchtknoten* grüngelb. — Die Blüthenachse hatte einen Knick bekommen und entwickelte wohl nur daher an den herabhängenden und sich doch noch verlängern den Enden zwar noch Blüthen, aber aus diesen keine Früchte.

*Scilla maritima bulbo rubro-albo.* Hatte zwei Blüthenschaefte getrieben, wovon der eine eine Höhe von  $35\frac{1}{2}$  Zoll erreichte, un-



gewöhnlich stark war und eine sehr dichte und blüthenreiche, 9 Zoll lange Traube entwickelte, in welcher aber in Folge einer Einknickung nur eine Blüthe zur Entfaltung kam; und der andere dünnere eine Höhe von fast 41 Zoll erreichte und daran eine 17 Zoll 4 Linien lange Traube entwickelte, in welcher wohl viele Blüthen zum Aufbrechen gelangten, aber nur 2 derselben eine Frucht zu erzeugen begannen, jedoch auch diese nicht zur Reife brachten.

Die *Blüthenstiele* dieser Uebergangs-Varietät waren 6—7 Linien lang, unten purpurröthlich, weiter nach oben in der Traube blassroth und ganz oben weiss. Die *Perigonblätter* weiss, ihre Seitenhälften rosenröthlich scheinend, durchscheinend, stark und fast fettig glänzend. Der *Kiel* auf der Rückseite weiss und mit einem röthlichen Punkte endend, zuletzt zurückgebogen, jener der inneren Perigonblätter mit stark hervortretendem Höcker. Aeussere und innere Perigonblätter gleich lang und breit, aber stumpfer als bei der folgenden Varietät. Die *Staubkölbchen* pistaciengrün, der *Pollen* goldgelb, und der *Fruchtknoten* wachsgelb, prismatisch, nach oben merklich verschmälert und  $1\frac{2}{3}$  Linien lang.

*Scilla maritima bulbo albo.* Diese in ihrer Degeneration vollendete Varietät hatte einen 37 Zoll und 3 Linien langen Blüthenschaft getrieben und daran eine 10 Zoll und 2 Linien lange Traube entwickelt, in welcher zwar alle Blüthen zum Aufbrechen gelangten, aber nur 6 derselben völlig reife Früchte hervorbrachten.

Die *Blüthenachse* war roth und der Länge nach weiss gestreift. Die *Blüthenstiele* 6 Linien lang, glatt, weiss und kaum röthlich angelaufen, horizontal abstehend. Die *Blüthenknospe* stumpf prismatisch abgerundet, 4 Linien lang,  $2\frac{1}{2}$  Linie breit, weiss und an der Spitze der Kanten entsprechend grün. Das *Perigon* blumenkronartig, sternförmig ausgebreitet, sechsblättrig. Die *Perigonblätter* 5 Linien lang, die 3 äusseren in ihrer Mitte 2 und die 3 inneren  $2\frac{1}{2}$  Linie breit, an den Seiten durchscheinend drüsig glänzend; ihre Oberseite in der Mitte vertieft, Unterseite mit einem weissen Kiel, der an der Basis  $\frac{1}{2}$  Linie breit war, gegen die Spitze zu sich verschmälerte, schwach grünlich angelaufen und an der nach einwärts etwas gekrümmten Spitze fein purpurn punktirt war. Die *Staubgefässe* gerade abstehend, steif, an der Basis des Perigons befestigt. Die *Staubfäden* weiss,  $3\frac{1}{2}$  Linie lang, pfriemenförmig. Die *Staubbeutel* in der Mitte des Rückens befestigt, horizontal, nierenförmig, schwefelgelb und 1 Linie lang. Die *Stengel* oberständig, grüngelb, 2 Linien lang und mit eben so langem weissem Griffel, am Querschnitt abgerundet, dreiknotig und  $1\frac{1}{3}$  Linie breit.

Alle 3 Varietäten hatten einen stark bereiften Blüthenschaft. Die *Färbung* desselben von dem *weissen* Bulbus am intensivsten purpurroth, schwächer an dem des *rothen* Bulbus, indem die grüne Grundfarbe durch die äusserst zahlreichen rothen Streifen doch noch durchschimmerte, und noch blasser an den von dem *weissröthlichen* Bulbus. Die *Bracteen* sowohl des Schafes als auch der Blüthen waren bei dem rothen und weissen Bulbus gestielt, aber bei den weissröthlichen ganz sitzend, und beim Blühen des

Schafts trockneten die Bracteen ein. Bei allen 3 Varietäten waren die *Blüthenstiele* vor dem Aufblühen nach aufwärts gerichtet, während des Aufblühens der Knospen nahmen sie eine wagrechte Richtung an, nach dem Verblühen verlängerten sie sich noch etwas und krümmten sich wieder nach aufwärts, so dass die Fruchtkapsel senkrecht zu stehen kam.

Die auffallendsten Differenzen der 3 Varietäten sind demnach folgende:

Bei *Scilla maritima bulbo rubro* ist der *Blüthenstiel* weiss, der *Kiel* auf der Rückseite der Perigonblätter an der Spitze fein roth punktirt, die *Fruchtknoten* grüngelb und die *Antheren* gelb.

Bei *Scilla maritima bulbo rubro albo* ist der *Blüthenstiel* purpurröthlich, der *Kiel* auf der Rückseite der Perigonblätter mit einem röthlichen Punkt endend, der *Fruchtknoten* wachsgelb und die *Antheren* grün. Und

Bei *Scilla maritima bulbo albo* ist der *Blüthenstiel* weiss und grünlich angelaufen, der *Kiel* auf der Rückseite der Perigonblätter mit einem grossen, aus zahlreichen purpurnen Punkten gebildeten Fleck endend, der *Fruchtknoten* grün und die *Antheren* gelb.

Alle diese Differenzen betrachtet nun Schroff für zu geringfügig und zu unwesentlich, als dass man damit die Annahme rechtfertigen könnte, dass hier 2 oder gar 3 wahre Arten von der Gattung *Scilla* vorlägen, und hält er es durch die von ihm nun vorgelegten Thatsachen als völlig erwiesen, dass sie nur Formen von einerlei *Scilla*-Art betreffen, bedingt durch ungleiche cosmische und terrestrische Einflüsse in der Art, dass in einer Gegend die eine und in einer anderen die andere Form vorwaltend wachsen werde, und an diese Entscheidung knüpft er dann noch die Bemerkung, dass die Beschreibungen und Abbildungen der *Scilla maritima* von Winckler und von Berg nicht völlig mit seinen Beobachtungen übereinstimmen, namentlich nicht in Rücksicht auf die Färbung der einzelnen Theile. So gebe z. B. Berg den Schaft der rothen Form als röthlich, in der Abbildung aber als rein grün an.

In Folge dieser Verhältnisse will ich meine Beobachtungen an den in Vegetation gebrachten weissen Bulbi doch noch fortsetzen, weil sie wirklich daher gekommen, wo man die weisse *Scilla* davon gewinnt und in trocknen Streifen in den Handel bringt, aber nur dann noch weitere Mittheilungen machen, wenn ich davon abweichende Erfahrungen machen sollte. Sie betreffen nicht *Pancreatium maritimum*, vor deren Verwechselung mit *Scilla maritima bulbo alba* Schroff warnen zu müssen glaubt.

*Aloe.* Das schon vor 20 Jahren von Robiquet (Jahresb. für 1844 S. 33) aus der *Aloe* durch Destillation derselben mit Kalk erhaltene und

*Aloisol* =  $C^8H^{12}O^3$  genannte Liquidum ist von Rembold (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVIII, 186) genauer studirt worden, und hat es sich dabei herausgestellt, dass es ein Gemenge von mehreren Körpern betrifft, wie solches auch wohl nach den

neueren Erfahrungen (Jahresb. für 1865 S. 12—14), zufolge welcher die Aloe im Wesentlichen Aloin und Paracumarsäure enthält, schon im Voraus erwartet werden konnte.

Rembold erhielt nach Robiquet's Vorschrift ein dunkel-braunes Oel, welches nach nochmaliger Destillation über Kalk und einer Rectification für sich gelb war, gemischt aromatisch roch, sich an der Luft dunkler und zuletzt braun färbte, und welches keinen constanten Siedepunkt hatte, so dass durch fractionirte Rectification etc. verschiedene flüssige Körper daraus erzielt werden konnten, unter denen er einen entschieden als

*Xylol-Alkohol* =  $C^{16}H^{20}O^2$  nachgewiesen hat, und er zieht daraus nun den Schluss, dass nicht allein dieses Aloisol sondern auch Robiquet's

*Aloisinsäure* (ein Oxydationsproduct von dem Aloisin) aus der Reihe der chemischen Verbindungen gestrichen werden müssten.

*Xanthorrhoea*. Ueber das sogenannte *Botanybayharz* oder *Grasbaumharz* macht Simmonds (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 78) verschiedene Mittheilungen, woraus aber der specielle Ursprung der beiden Sorten jener Drogue, welche wir mit dem Namen *Resina lutea novi Belgii* s. *acaroides* und mit *Resina Nutt* unterscheiden, nicht sicherer, als aus seinen früheren und Anderer Angaben zu ersehen ist, namentlich nicht, ob beide Sorten von einerlei oder von 2 verschiedenen, oder ob sie beide von mehreren *Xanthorrhoea*-Arten gewonnen werden. Aber so viel scheint doch daraus hervorzugehen, dass

*Xanthorrhoea hastilis* jedenfalls das früher einmal officinell gewordene und seit einigen Jahren zur Bereitung der Pikrinsalpetersäure (Jahresb. für 1858 S. 96) so vortrefflich befundene „*Resina lutea novi Belgii*“ producirt und liefert. Diese *Xanthorrhoea*-Art nennt er *Grasbaum*, und er giebt davon an, dass derselbe für die Landschaft und die Vegetation von Australien sehr charakteristisch sey, indem man aus der Ferne in ihm einen grossen eingeborenen Schwarzen vor sich zu sehen glaube, der seinen Spiess in der Hand hält und mit einem Binsenbüschel sich geschmückt hat.

Von dem Harz des *Xanthorrhoea hastilis* giebt Simmonds das Folgende ganz speciell an: Es kommt im Handel zuweilen in ansehnlichen Stücken vor, ist aber so brüchig, dass man es meist nur in kleineren Stücken und selbst als gröbliches Pulver antrifft. Seine Farbe ist dem Gummigutt ähnlich dunkelgelb mit einem Stich ins Rothe, und giebt zerrieben ein grünlich gelbes Pulver. Es kaut sich zwischen den Zähnen zu Pulver, klebt dabei nicht an die Zähne, und schmeckt schwach abstringirend aromatisch, ähnlich der Benzoe und dem Storax. Es schmilzt schon in gelinder Hitze und verbrennt dann beim stärkeren Erhitzen mit rauchiger Flamme und einem angenehmen dem Tolubalsam ähnlichen Geruche, wonach es vielleicht Benzoesäure und Zimmtsäure enthält.

Ueber die Gewinnung des Harzes und über die Arten der Gattung *Xanthorrhoea* folgen dann nur unterbrochene und daher

unvollkommene Angaben, in welchen die Resina Nutt nicht bestimmt erwähnt wird.

So z. B. „am oberen Theil des Baums findet man ein ausgezeichnetes, reines und durchsichtiges Harz, und aus dem untersten Theil desselben fliesst ein schwarzes und so klebendes Harz aus, dass die Eingebornen damit Theile ihrer Waffen etc. zusammenkitten“. Das erstere dürfte also wohl unsere Resina lutea n. B. seyn, ob aber das letztere schwarze die Resina Nutt —? Darauf heisst es gleich weiter „dieses Harz (das erstere oder letztere oder beide?) wird in unerschöpflicher Menge erhalten. Xanthorrhoea hastilis, X. australis und X. arborea scheinen die am meisten verbreiteten Arten zu seyn“. Woraus sich also für unsere Tagesfragen nichts Klares entnehmen lässt. Was Simmonds dann noch hinzufügt, hat eine mehr technische Bedeutung.

Die *Resina acaroides* ist ferner von Hlasiwetz und Barth (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 387) auf die im Jahresberichte für 1865 S. 26, für den Storax angegebene Weise mit Kalihydrat zusammengesmolzen worden, und haben dieselben, ausser anderen untergeordneten Producten, *Paraoxybenzoesäure* =  $C^{14}H^{12}O_6$ , *Protocatechusäure* =  $C^{14}H^{12}O_8$ , etwas *Resorcin* (Jahresbericht für 1864 S. 80) und *Brenzcatechusäure* daraus erhalten.

#### Veratreae. Veratreen.

*Sabadilla officinalis* (*Asagraea officinalis*, *Veratrum officinale* etc.) Bei Gelegenheit seiner Referate aus einem mexicanischen Werke von Cal hat es Guibourt (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. IV, 101), unter Berücksichtigung einiger brieflichen Mittheilungen von Schaffner, welche dieser über den sogenannten

*Semen Sabadillae* an Merck in Darmstadt gemacht hatte und welche derselbe ihm zur Einsicht darbot, so wie aller sonstigen vorliegenden Angaben darüber, wohl ganz ausser Zweifel gesetzt, dass diese Droge, wie sie in den europäischen Handel kommt, ausschliesslich die Früchte von der *Sabadilla officinalis* Brandt betrifft, denen aber auch so einzeln die Früchte von der auf den Antillen und nach Schaffner ausserdem noch im Innern von Mexiko vorkommenden

*Veratrum Sabadilla* Retz beigemischt seyn können, dass sie keine Bedeutung für unsere Droge haben.

#### Scitamineae. Scitamineen.

*Curcuma longa*. Die wohl bekannte Reaction der *Borsäure* auf das Curcumapigment hat, wie Schlumberger (Zeitschrift für Chemie. 2. Ser. II, 238) jetzt zeigt, eine ganz andere Bedeutung, wie die ähnliche, welche Alkalien darauf ausüben. Man kann sich davon schon überzeugen, wenn man auf Curcumapapier eine Stelle mit der Lösung von einem Alkali befeuchtet, worauf sofort eine blutrothe Färbung eintritt, die bald in Braun übergeht und jeden

rothen Schein verliert; behandelt man die Stelle dann mit einer verdünnten Säure, so bekommt sie, wofern das Alkali nicht zu lange eingewirkt hatte, ihre ursprüngliche gelbe Farbe wieder, nach zu langer Einwirkung aber wird sie durch die Säure schmutzig olivengrün. Stellt man dagegen den Versuch mit einer Lösung von Borsäure an, so bekommt die damit befeuchtete Stelle auf dem Curcumapapier eine beständige lebhaft orangegelbe Farbe ohne röthlichen Schein, und es verändert sich diese Farbe auch nicht beim Waschen mit Wasser; setzt man der Lösung von Borsäure etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zu, so bewirkt sie auf dem Curcumapapier eine viel röthlichere Färbung, welche rasch und besonders beim Trocknen purpurroth wird und jeden gelben Reflex verliert; wird das Papier dann gewaschen und nun mit einer alkalischen Flüssigkeit behandelt, so tritt, wie schon Gerhardt gefunden hat, eine schön blaue Färbung auf, welche rasch in schmutzig Grau übergeht. Die Ursache dieser Reactionen mit der Borsäure hat Schlumberger nun zu erforschen gesucht und auch gefunden. Sie besteht nämlich darin, dass die Borsäure etc. aus dem Curcumin einen neuen Körper erzeugt, den Derselbe

*Rosocyanin* nennt, weil er eine schön rosenrothe Farbe hat und schön blaue Metallverbindungen eingeht.

Dieser neue Körper ist noch nicht analysirt worden, aber Borsäure enthält derselbe nicht, und er bedarf zu seiner Erzeugung aus dem Curcumin den gleichzeitigen Einfluss von Borsäure und einer anderen starken Mineralsäure.

Kocht man eine Lösung des Curcumins in Alkohol mit Borsäure, so erzeugt sich eine Verbindung beider und die dadurch orangegelb gefärbte Flüssigkeit giebt mit Wasser einen zinnoberrothen Niederschlag, der sich leicht in Alkohol, dagegen weder in Wasser noch in Aether und in Benzin auflöst, welcher aber sehr veränderlich und daher nur schwer rein zu erhalten ist, indem schon kaltes Wasser daraus Borsäure auflöst, und siedendes Wasser ihn ganz spaltet in Borsäure, die sich auflöst, und in ein von Curcumin ganz verschiedenes gelbes Harz, welches Schlumberger daher

*Pseudocurcumin* nennt. Dasselbe wird nämlich mit Borsäure nicht wieder roth und giebt mit Alkalien eine grünlich gelbe Lösung. Es ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzin und wird beim Verdunsten daraus in glasigen, durchsichtigen und intensiv gelben Blättern abgeschieden. Es enthält keine Spur von Borsäure mehr, ist aber nicht weiter analysirt worden.

Erhitzt man dagegen 63 Theile von dem durch Alkohol aus der Curcumawurzel ausgezogenen und getrockneten Curcumaharz mit 30 Theilen Borsäure und 200 Theilen Alkohol in einer verschlossenen Röhre eine Stunde lang bei  $+140^{\circ}$ , so zeigt sich nach dem Erkalten die Innenseite der Röhre mit einer orangefarbigem, warzigen Krystallmasse bedeckt, die sich in Alkalien mit schön purpurvioletter Farbe auflöst, die aber rasch in schmutzig Grau

übergeht. Löst man sie aber in Alkohol und kocht die Lösung mit etwas Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder Salzsäure, so färbt sie sich intensiv blutroth und beim Erkalten scheidet sich ein dunkel gefärbter, fast schwarz erscheinender körniger Körper daraus ab, und dieser ist nun das Rosocyanin, während die Borsäure in dem Alkohol bleibt. Für die practische Bereitung desselben kocht man einfach etwa 4 Pfund Curcumawurzpulver mit Alkohol aus, verdunstet den filtrirten Auszug auf 1800 Grammen, setzt 150 Grammen Borsäure hinzu, dann 600 Grammen concentrirter Schwefelsäure, erhitzt auf einem Wasserbade, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbt und schon anfängt Rosocyanin abzusetzen, und lässt, sobald ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ammoniak rein und ohne einen violetten Schein blau wird, erkalten, wobei sich die grösste Menge des Rosocyanins abscheidet, aber gemengt mit einem gleichzeitig gebildeten gelben Harz (Pseudocurcumin?), welches der Flüssigkeit die blutrothe Farbe ertheilt. Das abgeschiedene unreine Rosocyanin wird abfiltrirt, mit verdünntem Spiritus und dann vollständig mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nun löst man es unter Erhitzen rasch in einem Gemisch von 2 Theilen Alkohol und 1 Theil Essigsäure, filtrirt noch siedend heiss und lässt erkalten. Das sich jetzt ausscheidende Rosocyanin wird gesammelt und durch Aether von noch anhängenden Resten des Pseudocurcumins befreit, dann getrocknet. Auch kann man das zuerst ausgeschiedene unreine Rosocyanin durch kaltes und darauf durch heisses Benzin von dem Pseudocurcumin befreien und dann die Reste desselben mit Aether ausziehen. So erhält man etwa 120 Grammen reines Rosocyanin aus den 4 Pfund Curcumawurzeln.

Das reine Rosocyanin bildet eine aus feinen verfilzten Nadeln bestehende Krystallmasse mit einem schön grünen Schein, ist völlig unlöslich in Wasser, Aether und Benzol, aber löslich in vielem Alkohol mit intensiv rosenrother Farbe, leichter in der Wärme als in der Kälte, und noch leichter, wenn man etwas Salzsäure zusetzt. Die Lösung in Alkohol wird beim Kochen blutroth, dann orangefarben und endlich völlig gelb, indem es dabei in Pseudocurcumin übergeht, aus dem sich das Rosocyanin nicht wieder herstellen lässt. Das Rosocyanin scheint die Rolle einer Säure zu spielen, denn setzt man zu der Lösung in Alkohol etwas Ammoniak, so wird sie sofort rein blau wie Kupferoxyd-Ammoniak, und auf Zusatz einer Säure erscheint die frühere rothe Farbe wieder. Die blaue Farbe geht an der Luft rasch in schmutzig Grau über, aber bei Abschluss der Luft, namentlich wenn das Ammoniak nicht in Ueberschuss hinzugekommen ist, scheint sie beständig zu seyn. Kalk- und Barytwasser geben in der Lösung des Rosocyanins blaue Fällungen, welche beständiger zu seyn scheinen, als die löslichen Verbindungen mit Alkalien.

Von einer alkalischen Reaction der Borsäure und deren Verstärkung durch Mineralsäuren kann also nun nicht mehr die Rede seyn (vergl. Jahresb. für 1858 S. 103 und für 1860 S. 105), aber eine genaue Analyse des reinen Curcumapigments und des Roso-

cyanins kann natürlich erst eine zeitgemässe chemische Erklärung darüber geben.

#### Piperaceae. Piperaceen.

*Piper nigrum*. Ueber die Cultur des *Pfefferstrauchs* hat Jackson (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 12) recht interessante Mittheilungen gemacht, auf die ich aber hier nur hinweisen kann.

#### Abietineae. Abietineen.

Im Jahresberichte für 1863 S. 18 habe ich angegeben, wie Hartig und Kubel die Entdeckung eines neuen krystallisirbaren Körpers in dem Cambialsaft der Nadelhölzer unter dem Namen

*Abietin* ankündigten und dessen genauere Untersuchung in Aussicht stellten. Diese ist nun von Kubel (Journ. für pract. Chemie XCVII, 243) allein erfolgt und hat Derselbe diesen Körper jetzt zweckmässiger (weil der Name „Abietin“ einem Fichtenharze gegeben worden ist)

*Coniferin* genannt. Unter jenem Cambialsaft wird das Liquidum verstanden, welches erhalten wird, wenn man von den zur Zeit der Holzbildung eben gefällten Bäumen die Rinde abzieht, das am Holzkörper dabei sitzenbleibende Cambium mit Glasplatten abschabt und auspresst. Dieses trübe Liquidum wird zum Kochen erhitzt, das daraus coagulirte Eiweiss abfiltrirt und auf etwa  $\frac{1}{5}$  seines Volums vorsichtig verdunstet, worauf daraus in der Ruhe das Coniferin in zarten, spiessigen Krystallen anschiesst, die sich zwischen Löschpapier ziemlich vollständig von der syrpförmigen, süss schmeckenden und eine dem Rohrzucker sehr nahe stehende Zuckerart enthaltenden Mutterlauge abpressen lassen, worauf man sie durch Auflösen in heissem Wasser, Behandeln mit Thierkohle, Filtriren, Krystallisiren und Umkrystallisiren mit verdünntem Alkohol völlig reinigt.

Auf diese Weise bekam Kubel das Coniferin aus dem Cambialsaft von *Abies excelsa*, *Ab. pectinata*, *Pinus Strobus*, *P. Cembra* und *Larix europaea*, und in dem von noch einigen anderen Coniferen konnte er es durch seine Reactionen erkennen, so dass es ein Product vielleicht aller Coniferen zu sein scheint.

Das Coniferin bildet weisse, äusserst zarte, seideglänzende, scharf zugespitzte Nadeln, selten kleine, aus concentrisch gruppirten Spiesschen bestehende warzenförmige Massen. Die Krystalle enthalten Wasser, verwittern daher in trockner Luft und verlieren das Wasser bei  $+ 100^\circ$  vollständig. Kaltes Wasser löst davon nur 0,51 Procent auf, von heissem Wasser wird es dagegen reichlich aufgelöst. Von Aether wird es nicht und von starkem Alkohol nur wenig aufgelöst. Die Lösung in Wasser reagirt neutral, schmeckt schwach bitter, dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links, wird durch Bleizucker, Bleiessig, Natronlauge und Eisenchlo-

rid weder gefärbt noch gefällt. Das Coniferin schmilzt bei  $+ 185^{\circ}$  und erstarrt dann beim Erkalten glasig, in höherer Temperatur wird es mit Entwicklung eines eigenthümlichen Geruchs nach Caramel etc. zerstört. Concentrirte Schwefelsäure löst das Coniferin mit dunkelvioletter Farbe auf und durch Wasser entsteht in dieser Lösung ein Niederschlag, der die Flüssigkeit indigoblau färbt, und diese Reaction ist für Coniferin höchst kennzeichnend. Von concentrirter Salzsäure wird das Coniferin ohne Färbung aufgelöst, aber die Lösung setzt beim Erhitzen und Verdunsten denselben indigoblauen Niederschlag ab. Auf die Erzeugung dieses Farbstoffes gründet Kubel die Erkennung des Coniferins in den Nadelhölzern, indem es zu derselben schon hinreicht, einen frischen Schnitt mit concentrirter Schwefelsäure zu befeuchten, um jene violette Färbung hervorzurufen.

Die mit dem Coniferin ausgeführten 5 Elementar-Analysen ergaben sowohl unter sich, als auch mit der Formel  $C_{24}H_{32}O_{12} + 3H$  sehr gut übereinstimmende Zahlenwerthe, so dass diese Formel die chemische Constitution des Coniferins ausweist.

Das Coniferin ist ein Glucosid, und kocht man dasselbe mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure, so bildet sich unter Verbreitung eines sehr angenehmen Vanille-Geruchs ein bläulicher und harzartiger Niederschlag, der sich in Natronlauge mit gelblicher Farbe auflöst und daraus durch Säuren wieder abgeschieden wird, und welcher beim Erhitzen einen aromatischen Geruch verbreitet. Er ist offenbar ganz derselbe Körper, welchen starke Schwefelsäure schon in der Kälte aus dem Coniferin hervorbringt. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält Traubenzucker. Weiter hat Kubel diese Spaltung und die Erforschung des offenbar interessanten blauen Spaltungsproducts noch nicht verfolgt.

#### Taxineae. Taxineen.

*Taxus baccata.* Die *Taxusbeeren* scheinen doch nicht so ganz unschädlich zu sein, wie aus den im Jahresberichte für 1859 S. 19 gemachten Mittheilungen von Schlotthauber und von Schroff hervorgehen würde, denn in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VI, 489“ wird angegeben, dass ein 3jähriges Kind 50 Stück von diesen Beeren verzehrt habe und in Folge derselben erkrankt und endlich gestorben sei, ungeachtet anfänglich angewandter Hausmittel (Brantwein, Ricinusöl etc.) und nachher vielleicht zu später ärztlicher Hülfe. Ein Dr. White erklärte dann in Folge der Phänomene bei einer Section, dass der Tod durch jene Beeren herbeigeführt worden sei. Uebrigens sind 50 Stück Beeren schon eine gute Portion, namentlich für ein Kind, während nach den früheren Angaben die Unschädlichkeit derselben nur von Erwachsenen erprobt worden war, und jedenfalls mögen sie auch diese vermeiden, zumal gar kein Bedürfniss und Reiz für ihren Genuss vorliegt.



## Balsamifluae. Balsambäume.

*Liquidambar orientalis*. Dass dieser Baum es ist, aus welchem in den südwestlichen Provinzen von Kleinasien der schon seit vielen Jahren in europäischen Ländern cursirende *Storax liquidus* und die *Cortex Thymiamatis* gewonnen werden, und dass auch in alten Zeiten eine „Storax“ genannte Balsam- oder Harzmasse von „*Styrax officinalis*“ erzielt worden ist, kann nach dem, was ich in mehreren der vorhergehenden Jahresberichte, namentlich für 1857 S. 26 und 1865 S. 21, mitgetheilt habe, wohl als erwiesen angesehen werden. Seitdem ist es aber doch noch eine offene Frage geblieben, ob nicht auch in früheren Zeiten aus dem

*Liquidambar Altingiana*, welcher Baum bekanntlich auf Java die stattlichen Rosamala-Wälder bildet, ein ebenfalls „Storax“ genannter Balsam gewonnen worden ist, der, wie man häufig genug angegeben findet, den wahren orientalischen betreffen sollte. Aber dieser Annahme sind sehr wenig günstig, sowohl die Resultate der neueren Forschungen von Hanbury (Jahresb. für 1857 S. 26 und 1863 S. 18) als auch die Erfahrungen von De Vrij (Jahresb. für 1865 S. 26) und die von mir im Jahresberichte für 1857 S. 27 angedeutete und in meinem „Handbuch der Pharmacognosie, 5 Aufl. S. 209 etwas näher characterisirte, harte Harzmasse, wie ich sie schon vor mehreren Jahren von Java als das Product von *Liquidambar Altingiana* erhalten habe, und von welcher Prof. De Vrij eine Portion von hier vor etwa 1 Jahre mitnahm, um sie mit dem von ihm selbst aus jenem Baum erzielten Harze chemisch zu vergleichen, wobei es sich nach einer brieflichen Mittheilung herausgestellt hat, dass sie wirklich damit identisch, aber in Folge einer rohen Herstellungsweise sehr unrein ist. Inzwischen, wenn Harze aus ätherischen Oelen entstehen, so muss der Baum doch zunächst ein solches, aus diesem wieder einen Balsam und hieraus endlich ein hartes Harz erzeugen, und wäre es daher wohl noch möglich, das mein und De Vrij's Harz aus Bäumen gewonnen sein könnte, worin die Bildung desselben bereits vollendet war. Möglich wäre es aber vielleicht auch noch, dass in dem *Liquidambar Altingiana* das Harz in der von Karsten, Wigand und Wiesner (Jahresb. für 1865 S. 7) behaupteten Weise entstehe, worüber natürlich nur jahrelange Beobachtungen an dem Baume selbst auf Java eine Aufklärung bieten können. In dem letzteren Falle kann selbstverständlich, wenigstens kein „Storax“ genannter, flüssiger Balsam von *Liquidambar Altingiana* existirt haben.

*Liquidambar styraciflua*. In der Versammlung des nordamerikanischen Apothekervereins von 1863 war die Frage aufgestellt worden: Kann dieser Baum ein ähnliches Product liefern, wie es der Storax von *Liquidambar orientalis* ist? Die Erforschung dieser Frage hatte dann W. Procter Jr. übernommen, und theilt derselbe jetzt (Proceedings of the americ. Pharmaceutical Association 1864, p. 222 und ausführlicher in dem „Americ. Journ. of Pharmac. XXXVIII, 33) die Resultate seiner bis dahin angestellten Nachforschungen darüber mit.

Diese Mittheilung betrifft zunächst Citate früherer Angaben darüber und dann selbst unternommene Versuche, jene Erage zu entscheiden, die aber alle noch zu keinem klaren Resultate geführt haben. Inzwischen will er diesen Gegenstand noch weiter verfolgen in der Hoffnung, dass er sein Ziel noch erreichen werde, und dass er dann genaue Auskunft darüber geben könne. Bis dahin will ich ein specielleres Referat darüber verschieben.

#### Polygoneae. Polygoneen.

*Rheum.* Ueber die Herkunft und Abstammung der *asiatischen Rhabarber* theilt Farre (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 375) eine von dem Missionär John in Hankow gemachte Uebersetzung aller der davon handelnden Stellen aus 6 der wichtigsten chinesischen Werke mit, wie sie ihm durch Lockhart mit einzelnen Bemerkungen dazu eingesandt worden war. Wie wohl vorauszusehen, so bieten diese Stellen nur einige oberflächliche und unbestimmte Nachweisungen wegen jener Zeitfragen dar, aber so viel scheint doch daraus sicher gefolgert werden zu können, dass die die chinesische Rhabarber liefernde Rheum-Art in mehreren Theilen des eigentlichen China's, und zwar vorzugsweise theils um dem Binnensee Ko-ko-nor und an den nördlich in Thibet auslaufenden Zügen des Kwan-lun genannten Gebirges in der südlich von Mongolien belegenen Provinz *Kan-suh* und theils in den Provinzen *Schan-ssi*, *Schen-ssi*, *Szü-tschuan* (Setschuen, Sz-chuen) und *Honan*, ihre natürliche Heimath hat.

Farre glaubt ferner daraus schliessen zu können, dass die in der Provinz Kan-suh gewonnene Rhabarber die beste sei, und dass sie von dort ihren Weg durch das asiatische Russland nach Moskau nehme, in Folge dessen also sie die Rhabarber sein würde, welche wir als moscowitische oder Kron-Rhabarber so hoch schätzen, und welche leider (Jahresb. für 1864 S. 41) gegenwärtig aus dem Handel verschwunden ist, und dass dagegen die aus den letzteren 4 Provinzen auf dem gelben Fluss (Hoangho) und dem blauen Flusse (Yang-tse-ki-an) den Häfen von Shanghai und Hankow zugeführt werde, dieselbe also unsere Canton- oder eigentliche Chinesische Rhabarber betreffen würde.

Endlich so glaubt Farre annehmen zu können, dass die beste chinesische Rhabarber, namentlich die aus der Provinz Schen-ssi und vielleicht auch aus der Provinz Szü-tschuan, von

*Rheum palmatum* gewonnen werde, namentlich weil in jenen Stellen der chinesischen Schriftsteller angegeben wird, dass die betreffende Pflanze eine mit einer schwarzen Rinde bekleidete Wurzel und grosse, dem *Ricinus communis* ähnlich gestaltete Blätter habe. Ob aber dieselbe Rheum-Art durch den Standort in den anderen chinesischen Provinzen bedingt auch einerseits die beste moscowitische und andererseits die schlechtere chinesische Rhabarber liefert, oder ob diese beiden letzten Sorten von noch zwei anderen Rheum-Arten gewonnen werden, steht nach den übersetzten

Stellen gar nicht zu entscheiden, wiewohl die Angaben darin mehr für die letzte, als für die erste Annahme zu sprechen scheinen, wie solches auch schon lange und nicht ohne Grund vermuthet worden ist.

Was das Trocknen der präparirten Stücke von ausgegrabenen Wurzeln anbetrifft, so soll dieses nach einigen der übersetzten Stellen im Schatten, nach den meisten aber durch künstliche Wärme in der Art unterstützt geschehen, dass man sie anfangs auf erhitze Steine legt, nach einem gewissen Abtrocknen durchbohrt, auf Seile reiht und nun im Schatten aufgehangen völlig austrocknen lässt. Durch Trocknen in der Sonne soll die Rhabarber werthloser werden.

Haben wir durch diese Nachweisungen nun auch keine genauere Kunde über den Ursprung und die Präparationsweise der verschiedenen Sorten von Rhabarber erlangt, als wir bisher schon hatten, so bestätigen und erweitern sie doch in sehr befriedigender Weise die Angaben, welche schon Du Halde 1735 über die Provinzen und deren specielleren Oertlichkeiten, worin die Rhabarberpflanzen in China wachsen, gemacht hat.

Unter dem Titel: „Die augenblicklich im russischen Handel vorkommenden Rhabarbersorten, namentlich die Radix Rhei moscovitici, verglichen mit anderen Sorten, bezüglich ihrer pharmacognostischen und chemischen Eigenschaften. Eine mit Genehmigung der Hochverordneten Medicinischen Facultät der Kaiserlichen Universität zu Moskau zur Erlangung der Würde eines Magisters der Pharmacie verfasste Abhandlung von A. Fero. Nebst 2 lithographirten Tafeln. Moskau 1866“ ist ferner eine sehr interessante Inauguralschrift herausgekommen und von Wittstein (Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XV, 481—509) wörtlich mitgetheilt worden. Ich führe hier daraus das weniger Bekannte und ganz Neue vor.

Nachdem er in der Einleitung zu derselben zunächst den bedauerlichen Ausfall der Kron-Rhabarber, wie ich ihn in den vorhergehenden Jahresberichten, namentlich für 1864 S. 36 und 41, nach Schröders und Gehe's Angaben, schon habe verkünden müssen, bestätigend angeführt hat, knüpft er daran die Bemerkung, dass die Zurücknahme des für Russland bestehenden und ungeachtet der erschöpften Vorräthe von dieser Rhabarber noch nicht aufgehobenen Verbots, in Folge dessen die russischen Apotheker keine andere Rhabarber aus dem Auslande beziehen dürfen, doch wohl nunmehr nicht lange mehr auf sich warten lassen dürfte, so wie auch die Frage, welche Rhabarbersorte dann wohl den Apothekern Russlands zu halten anbefohlen werden würde, und wie sich der Werth dieser zu der der Kron-Rhabarber verhalte.

Fero ist einstmals als Apotheker bei der Rhabarber-Brake in Kiachta angestellt gewesen, und hatte er für diesen Dienst die folgende Instruction erhalten:

„Bei der Annahme der Rhabarber von den Bucharen muss strenge darauf gesehen werden, dass dieselbe die zu medicinischen

Zwecken nothwendige Güte besitze, und es dürfen nur grosse, aus-  
erlesene und frisch gesammelte Exemplare angenommen werden.  
Zufällige oder absichtlich gemachte Beimischungen anderer Rha-  
barbersorten sind sorgfältig auszulesen. Die Ausschnitte wurmt-  
stichiger, schwammiger oder fauler Stellen, so wie die sonstigen Ab-  
fälle, welche bei der Rhabarber-Reinigung hervorgehen, müssen  
laut der mit der chinesischen Regierung gemachten Contracte in  
Gegenwart der Bucharen verbrannt werden“. — Die eigentliche  
Beurtheilung einer richtigen und guten Kron-Rhabarber ist dadurch  
den Kenntnissen der sachverständigen Commissaire in Kiachta an-  
vertraut worden.

Fero handelt nur die *asiatischen Rhabarbersorten* ab, welche  
in gewissen Provinzen von China gewonnen werden, indem er die  
Sorten, welche unter den Namen „*sibirische* (Jahresb. für 1845  
S. 28), *Himalaya-* (das.), *persische*, *amerikanische* und *europäische*  
*Rhabarber*“ aufgestellt und beschrieben worden sind, ganz aus-  
schliesst und als pharmacognostische Raritäten bezeichnet, die vor-  
läufig, wenigstens in Russland, sowohl für den Handel als auch  
für die medicinische Praxis noch keinerlei Bedeutung erlangt hätten.

Was den Ursprung der so allein nur abgehandelten asiatischen  
Rhabarbersorten anbetrifft, so warnt Fero vor einer unbedingten  
Annahme der häufig ausgesprochenen Meinung, dass von Rheum  
palmatum, undulatum, compactum, Emodi, Webbianum und anderen  
uns bekannt gewordenen *Rheum*-Arten aus dem Grunde nicht die  
asiatischen Rhabarbersorten gewonnen worden seyn könnten, weil  
man in europäischen Ländern keine mit denselben vergleichbare  
Rhabarber davon hätte erzielen können, indem Boden, Klima etc.  
auf die Stammpflanzen einen solchen Einfluss auszuüben im Stande  
wären, dass z. B. Rheum undulatum in Sibirien eine der nächster  
anzuführenden nordchinesischen sowohl im Aeusseren als im Innern  
so ähnliche Rhabarber liefere, dass er diese Rheum-Art geradezu  
als die Mutterpflanze der nordchinesischen Rhabarber bezeichnen  
mögte. Auch macht Fero darauf aufmerksam, dass ein und die-  
selbe asiatische Rhabarbersorte, selbst die Kron-Rhabarber, so ver-  
schiedenartige Stücke beigemengt enthalten könne, um kaum als  
das Product von einerlei Rheum-Art betrachtet werden zu können.  
— Im Uebrigen hat Fero unsere Vermuthungen über den speciel-  
len Ursprung der einzelnen chinesischen Rhabarbersorten nicht  
weiter weder bestätigt noch berichtigt.

Fero hatte ferner Gelegenheit, einen ganzen und ungeschälten  
Wurzelstock von der die nachher folgende nordchinesische Rha-  
barber liefernden Rheum-Art aus ihrer Heimath, wie er sich in  
der Sammlung der Petersburger pharmaceutischen Gesellschaft be-  
findet, zu benutzen und er giebt darüber mit Bezug auf noch an-  
dere Präparate der Art in derselben Sammlung das Folgende an:

Man erkennt an allen diesen Exemplaren im Allgemeinen rü-  
benförmige, nach unten und noch mehr nach oben sich kurz ab  
verjüngende Pfahlwurzeln, an denen seitliche Verzweigungen nicht  
immer fehlen, und abgesehen von diesen Verzweigungen bieten die

Proben von einerlei Sorte auch länglich ovale, in horizontaler Richtung bis 6 und in vertikaler Richtung 4 Linien im Durchmesser haltende Schnittflächen dar, die durch das Abschneiden der Wurzelfasern entstanden sind. Die Verzweigungen zeigen sich namentlich am unteren Theile der Wurzel, wo dieselbe auch grössere Mengen von wulstigen und ziemlich regelmässig um die Wurzel verlaufende Erhabenheiten besitzt, statt welcher am oberen Theile derselben einzelne breite, schwarzbraune und horizontal um die Wurzel laufende Erhabenheiten vorkommen. Die sie darbietenden Längsrundeln sind dagegen offenbar erst beim Trocknen entstanden.

Bei der Wurzel der nordchinesischen Rhabarber scheinen die Wurzelfasern vorwiegend erst in einem gewissen Alter, so weit man schätzen kann, im dritten Lebensjahre zu entstehen. Bei derselben verhält sich der Querdurchmesser der ganzen Rinde zu dem des Kerns wie 2 bis 3 Linien zu  $2\frac{1}{2}$  Zoll, und sind beide Theile mit einem deutlich erkennbaren dunkler gefärbten Harzring (Cambiumring) begrenzt und verwachsen, durch welchen die oben erwähnten braunen Erhabenheiten der Oberfläche bis in die Kernsubstanz eindringen, deren Zellen denselben braunen Stoff enthalten, wie der Harzring selbst, welcher aber bei den Wurzelfasern weniger deutlich erkennbar ist.

Das *Schälen* der von (angenommenermaassen) 6 bis 8 Jahre alten Pflanzen ausgegrabenen Wurzeln geschieht nach Fero in der Weise, dass man zur Erzielung einer *halbmundirten* Rhabarber die Rinde derselben bis zu dem Harzring so entfernt, dass von dem letzteren noch ein geringer Theil wenigstens stellenweise ansitzen bleibt, nach dessen vollständiger Entfernung durch Schaben oder Feilen man eine *ganzmundirte* Rhabarber vor sich hat, und glaubt Fero annehmen zu dürfen, dass die Entfernung der Rinde, wenigstens bei sehr vielen Rhabarbersorten des Handels, erst nach dem Trocknen der Wurzel vorgenommen werde. Man wird daraus leicht begreifen, welchen oder welche Theile der Wurzel die Rhabarbersorten des Handels betreffen, und was wir also unter *officieller* Rhabarber zu verstehen haben, nämlich nur den Wurzelkern.

Wie das *Trocknen* geschieht, hat Fero nicht specieller erfahren oder wenigstens nicht angeführt, aber er bemerkt darüber, dass dazu offenbar nicht immer die Stücke auf Seile gezogen wurden, indem, wie namentlich bei der Bucharischen Rhabarber, die fast durchgängig mit einem Längsschnitt zu 2 Hälften getheilten Wurzelstücke keine Bohrlöcher auswiesen, oder diese, wenn sie vorhanden, in den meisten Fällen augenscheinlich erst nach dem Trocknen gemacht worden wären, um damit das Ansehen der Kron-Rhabarber hervorzubringen.

Die *Structur* der präparirten Rhabarberstücke schildert Fero im Allgemeinen in der folgenden Art: Unter einer *Loupe* zeigt sich auf der *Oberfläche* derselben, am regelmässigsten bei der Kron-Rhabarber, ein netzförmiges Geflecht mit rhombischen Maschen, gebildet durch gelbliche Gefässbündel, deren Maschen die nach der Peripherie ausgehenden Markstrahlen umschliessen. Ausserdem

bemerkt man auf der Oberfläche, namentlich der Kron-Rhabarber, noch hier und dort kleine Strahlensysteme von vorherrschend kreisförmiger, stellenweise aber auch stark in die Länge gezogener ovaler Form, und oft erscheinen mehrere solcher Systeme zusammengefloßen, in welchem Falle sie Wigand als Maserbildungen ansieht, während Fero sie vielmehr für verkümmerte Versuche zu seitlichen Verzweigungen halten möchte, weil sie sich vorwiegend nur am unteren Theil der Wurzel zeigen. Auf dem *Querschnitt* erkennt man ferner unter einer Loupe eine weisse Grundmasse, in welche zahlreiche, vom Mittelpunkt der Wurzel ausgehende und selbst wiederum mannichfach verzweigte Streifen eingebettet sind, die sich im Allgemeinen sehr unregelmässig strahlig nach der Peripherie zu verbreiten, indem sie etwa auf  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  der Entfernung vom Mittelpunkt bis zur Peripherie sich in einem unregelmässigen Ringe verlieren, der mehr oder weniger mit der Peripherie verläuft, und bis zu welchem man bei der chinesischen Rhabarber die auf der Oberfläche vorhandenen Strahlensysteme verfolgen kann, während bei der Kron-Rhabarber diese bis in die innersten Theile der Wurzel vordringen, der erwähnte Ring fehlt und durch einen Kreis von Strahlensystemen ersetzt wird. Die *Markstrahlen* sind gelb bis rothbraun gefärbt, bei der Kron-Rhabarber dunkler als bei den meisten übrigen Sorten, zuweilen auch, namentlich bei der südchinesischen, graubräunlich und in sehr seltenen Fällen bei der Kron-Rhabarber bläulichgrau, in welchem Falle die Bucharen sie *blaue Rhabarber* nennen. Während die sonstige Masse der Wurzel, sowohl ausserhalb als auch innerhalb des Ringes, ein geadert marmorirtes Ansehen besitzt, bringen die in der Nähe des Ringes in grösster Menge vorhandenen *Markzellen* ein mehr punktirt geadertes Ansehen hervor.

Gleichwie Berg bereits angegeben, hat auch Fero gefunden, dass der erwähnte Ring bei der chinesischen Rhabarber stets vorhanden und gewöhnlich weit mehr ausgebildet ist, als bei der Kron-Rhabarber, und scheint ihm gerade darin, zusammengelegt mit den vorhin erwähnten Verhältnissen der kleinen Strahlensysteme ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Rhabarbersorten begründet zu liegen. Bei der chinesischen Rhabarber erfolgt nämlich der Versuch zur Bildung von Wurzelfasern erst in einem ganz bestimmten Lebensalter (etwa im dritten Jahre) und er wiederholt sich dann nur in den seltensten Fällen an der Hauptwurzel, während bei der Kron-Rhabarber allerdings auch in bestimmten Lebensperioden die Bildung von Wurzelzweigen versucht wird, aber schon in den ersten Lebensjahren, um dann in späteren Lebensjahren wiederholt zu werden. Bei einzelnen regelmässig ausgebildeten Stücken der Kron-Rhabarber sind ausser dem Hauptringe, sowohl ausserhalb als innerhalb desselben, noch andere, weniger deutliche und aus den Strahlensystemen gebildete Kreise erkennbar, die den wiederholten Zweigansätzen der einzelnen Lebensjahre entsprechen dürften. Bemerkenswerth ist es ausserdem noch, dass bei der Kron-Rhabarber die Strahlenkreise selbst fast stets eine weit regel-

mässigere Form und grössere Ausdehnung besitzen, wie bei der chinesischen Rhabarber. Die letztere Eigenthümlichkeit theilt mit der Kron-Rhabarber dagegen die Bucharische Rhabarber, so wie auch die Eigenschaft, schon in den ersten Lebensjahren Zweigansätze zu entwickeln, die sie aber in späteren Lebensjahren nie fortsetzt.

Ausserhalb des Ringes, zwischen ihm und der Peripherie verlaufen ebenfalls wiederum dunkle Markstrahlen, im Allgemeinen weit regelmässiger als im Innern der Wurzel, namentlich bei der chinesischen und bucharischen Rhabarber. Diese Markstrahlen nehmen von der Peripherie an allmählig in der Breite ab, biegen vor dem dunklen Kreise ab und bilden denselben, indem sie sich unregelmässig in einander verschlingen und verwirren.

Auf einem *Längenschnitt* erkennt man unter einer Loupe im Allgemeinen dasselbe wie auf dem Querschnitt, nur kann man auf jenem den Verlauf der Markstrahlen besser verfolgen und den dunklen Ring, wo er noch vorhanden, deutlicher erkennen, indem er seinen Verlauf längs der ganzen Peripherie darstellt und nur an der Basis und Spitze der Stücke in Folge der Abschälung gewöhnlich fehlt.

Unter einem *Mikroskop* erkennt man, dass die weisse Grundmasse der Rhabarbersorten aus den von dünnwandigen und gestreckten Zellen gebildeten Gefässbündeln und zwischen denselben zerstreuten Parenchymzellen besteht, wovon die ersteren mit Stärkekörnchen gefüllt sind und die letzteren je eine Druse von oxalsaurem Kalk enthalten. Die braunen Adern erkennt man unter dem Mikroskop als Markstrahlencellen, welche entweder zusammenhängend als Streifen oder abgebrochen als punktirte Linien die weisse Grundmasse durchziehen und zu je 2 bis 5 Strichen neben einander verlaufen, und zwar bei der Kron-Rhabarber meist in mehr als 2, bei der chinesischen meist nur in 2 und bei der Rhabarber nur in einer Reihe. Dieselben sind mit einem rothgelben oder rothbraunen, in Wasser löslichen Stoff erfüllt und dadurch intensiv gefärbt, und, wie schon Berg angegeben hat, bei der Kron-Rhabarber mehr rundlich oval, dagegen bei der chinesischen Rhabarber mehr horizontal gestreckt und rechteckig. Nach dem Cambrumringe zu zeigen sich besonders häufig Spiralgefässe und Treppegefässe, die von dünnwandigen Prosenchymzellen umgeben sind. Die Stärkekörnchen sind bei allen Rhabarbersorten ziemlich gleich geformt und nur bei einigen schlechteren Arten der süd-chinesischen Rhabarber etwas kleiner, als bei den übrigen, aber für die Diagnose der Rhabarbersorten haben sie keine Bedeutung. Die Drusen von oxalsaurem Kalk sind bei guter Kron-Rhabarber sternförmig, aber bei der chinesischen und bucharischen Rhabarber platt.

Der wichtigste Theil von Fero's Abhandlung betrifft nun aber jedenfalls die Classificirung der *chinesischen Rhabarbersorten* und die auf die vorstehenden allgemeinen Erörterungen gegründete, speciellere Characterisirung derselben, worauf dann noch eine Beurtheilung der chemischen Constitution der Rhabarber nach Anderer und nach seinen eigenen Versuchen den Schluss macht.

Nach den chinesischen Provinzen, worin die verschiedenen Sorten der Rhabarber gewonnen werden und nach den Wegen, auf welchen sie durch den Handel zu uns kommen, bringt nämlich Fero sie alle in 2 Haupt-Abtheilungen, die er mit *moscowitischer* und mit *chinesischer* Rhabarber überschreibt. Die moscowitische Rhabarber betrifft nur eine Sorte, nämlich die, welche wir zur Vermeidung von Irrthümern und wegen ihrer von der russischen Krone bekanntlich so musterhaft beeinflusst gewesenen Importirung über Kiachta so zweckmässig *Kron-Rhabarber* genannt haben, dass ich sie im Folgenden auch mit diesem Namen aufführen werde, zumal sie weder bei Moskau noch anderswo auf russischem Boden gewonnen wird. Die chinesische Rhabarber umfasst dagegen 3 Arten, nämlich eine *bucharische*, eine *nordchinesische* und eine *südchinesische* Rhabarber, über deren Bedeutung ich nachher bei ihnen einzeln das Weitere vorlegen werde. Im Allgemeinen will ich hier nur darüber anführen, dass die *bucharische* Rhabarber ausschliesslich und die *nordchinesische* Rhabarber wenigstens grossentheils nach Russland geführt wird, und dass diese beiden Arten aus dem Grunde unsere besondere Aufmerksamkeit beanspruchen, dass die eine oder die andere die Rhabarber betreffen dürfte, welche uns gegenwärtig durch oder aus Russland noch als Kron-Rhabarber, welche bis auf Weiteres nicht mehr existirt, zugeführt werden könnte, in Folge dessen Fero auch die bucharische Rhabarber am ausführlichsten characterisirt hat.

Das Specielle, was Fero über alle diese chinesischen Rhabarbersorten angibt, will ich nun auf sie einzeln vertheilt vorlegen:

1. *Kron-Rhabarber*. In Betreff dieser Rhabarber stützt Fero auf die daran gefundene eigenthümliche anatomische Beschaffenheit und auf die Thatsache, dass selbst die kleinsten Mengen von derselben zur Erzielung medicinischer Wirkungen hinreichten, seine Ansicht, dass diese Rhabarber von einer besonderen, noch nicht nachgewiesenen Rheum-Art erzielt werde, und dass sie, wie bisher auch alle medicinischen Autoritäten anerkannt hätten, von allen Sorten die werthvollste und durch die übrigen nicht völlig ersetzbare Rhabarber sei. Fero hält sich ferner überzeugt, dass die sie producirende Rheum-Art nur in einer beschränkten und noch nicht sicher erkannten Provinz von China cultivirt werde, dass sie nur in dieser Provinz wegen der natürlichen Verhältnisse und wegen der sorgfältigen Behandlung ihrer Wurzeln diese so vorzügliche Rhabarber liefere, und dass diese Provinz bis jetzt ausschliesslich nur den bucharischen Kaufleuten zugänglich gewesen sei, welche die Rhabarber aus derselben holen und an die Brake in Kiachta liefern, ohne die speciellen naturhistorischen Verhältnisse darüber zu verrathen. Auch in Folge dieser Umstände erklärt Fero die Kron-Rhabarber für eine ganz besonders selbstständige Sorte. Den von Calau (Gauger's Repert. I, 452) über die merkantilischen und statistischen Verhältnisse dieser Rhabarber gemachten und wohlbekannten Mittheilungen hat Fero keine wesentliche Berichtigungen oder Erweiterungen anzureihen, inzwischen vermuthet er



doch, dass der von demselben angegebene Fundort, nämlich die Provinz *Gansul* oder *Gansun* nicht der richtige sei. Die schon von Royle als Heimath angegebene Provinz *Scheensee* (Kansee), welche Hallier (Archiv der Pharmacie CXVII, 87) mit Gansul als identisch betrachtet, glaubt Fero für dieselbe halten zu dürfen, als welche Schroeders (Jahresb. für 1864 S. 36) mit *Schinsi* oder *Schansi* bezeichnet. (Vergl. oben die Angaben darüber von Farre.) Fero characterisirt diese ausgezeichnete Rhabarbersorte in der folgenden Art:

Die Wurzelstücke sind 6 Drachmen bis 9 Unzen schwer, und kommen sie allemal zu 200 Pfund in Kisten verpackt in den Handel, theilweise ganz und theilweise durch einen Längsschnitt in 2 Hälften gespalten, seltener und nur bei grösseren Wurzeln durch einen Längs- und einen Querschnitt in 4 Stücke zerschnitten, welche eine Zeitlang als sogenannte Hufen-Rhabarber in England besonders gesucht waren. Die Farbe ist auf der Oberfläche rein ochergelb. Sie zeigen meist ein durch das Stück ganz hindurchreichendes Loch, in welchem oft noch Spuren von dem Strick einsitzen, an welchem sie zum Trocknen aufgehangen gewesen waren. Ausserdem führen die meisten Stücke ein sogenanntes Bohrloch, eine konische und etwa bis in die Mitte des Stücks reichende Grube, hervorgebracht in der Brake durch Anbohren mit einem Messer, in der Absicht, das Innere auf schlechte Stellen zu prüfen. Die Stücke selbst sind durch Schälen völlig von der Rinde und dem Cambiumring befreit und offenbar grösstentheils erst nach geschehenem Trocknen durch den Transport an einander abgerieben und dadurch mit einem höchst feinen Pulver bedeckt.

Die durchschnittliche Grösse der unverkleinerten Stücke beträgt bis zu 5 Zoll Länge und höchstens bis zu 2½ Zoll Breite, und ihre Form ist eine länglich ovale. Das Gefüge ist dicht, der pulverförmige (?) Ring wenig oder nicht angedeutet, die Strahlenkreise sowohl innerhalb als ausserhalb desselben, häufig mehrere Strahlenkreise ziemlich regelmässig ausgebildet, oft mehrere zusammenlaufend; Markstrahlencellen meistens in mehr als 2 Reihen neben- und übereinander und deshalb das Adergeflecht auf der Oberfläche deutlich rhombisch. Die Zellen selbst sind rundlich oval, mit einem in Wasser leicht und in Glycerin weniger und langsamer löslichen, braunrothen, gelbrothen, graubraunen und selbst bläulichgrauen Farbstoff tingirt. Der Gehalt an Stärke ist bei den an oxalsaurem Kalk reichsten Exemplaren nach dem Innern der Wurzel zu sehr gering, etwas bedeutender nach der Rinde zu. Form der Drusen des oxalsauren Kalks sternförmig. Beigemengt, jedoch nur in geringer Menge, kommen Stücke vor, welche denen der nachher folgenden nord- und der südchinesischen Rhabarber ziemlich gleich sind. Die

2. *Chinesische Rhabarber* umfasst nun alle die Rhabarbersorten, welche in gewissen anderen Provinzen von China gewonnen und gegenwärtig aus denselben auf verschiedenen Wegen nach Europa gebracht werden, wonach Fero 3 Arten davon unterscheidet:

A. *Bucharische Rhabarber*, welche aus der Bucharei über das kaspische Meer, dann die Wolga hinauf zur Messe in Nischnei Nowgorod und von hieraus nach Moskau, Petersburg etc. transportirt wird, bis ans caspische Meer wahrscheinlich durch tatarische Kaufleute. Dieselbe ist in Russland schon immer der Gegenstand des Klein- und Hausirhandels gewesen, während ihre Zufuhren in der letzten Zeit, wegen der mangelnden Kron-Rhabarber, grosse Dimensionen angenommen haben. Alle Nachrichten darüber sprechen nach Fero dafür, dass sie von einer wirklich in der eigentlichen Bucharei cultivirten Rheum-Art gewonnen werde, also ganz anderswo in China, als wo man die Kron-Rhabarber erzielt, so dass sie gewiss auch einen ganz anderen Ursprung, wie diese, haben wird. So beschaffen, wie Fero sie im gegenwärtigen Handel antraf, fand derselbe sie nicht mit den Beschreibungen übereinstimmend, welche Grassmann, Pereira (Jahresb. für 1845 S. 28) etc., und namentlich auch ich in meinem „Handbuch der Pharmacognosie 5 Aufl. S. 236“ von einer bucharischen Rhabarber gemacht haben (wobei ich bemerke, dass ich bei meiner Beschreibung nur die Angaben von Grassmann und Pereira zu Grunde gelegt habe, weil diese beiden Pharmacognosten doch wohl authentische Proben der damaligen Zeit in Händen hatten), und bleibt uns dabei bis auf Weiteres wohl nur die Annahme übrig, dass man sie gegenwärtig in der Bucharei entweder von einer anderen Rheum-Art erzielt oder dass man, was wohl viel wahrscheinlicher ist, die ursprüngliche Pflanze zweckmässiger cultivirt und die Wurzeln derselben sorgfältiger präparirt. — Die Bucharische Rhabarber also der gegenwärtigen Zeit beschreibt Fero nun folgendermaassen:

Im Allgemeinen erkennt man an dieser bucharischen Rhabarber das Bestreben, ihr ein der Kron-Rhabarber ähnliches Aussehen zu ertheilen, und man findet daher an den Stücken sowohl die Durchbohrungen für die Aufhängeseile als auch die konischen Einbohrungen für die Prüfung der inneren Substanz. Die ersteren sind in vielen Fällen erst nach dem Trocknen angebracht. Man hat *ganz* und *halb* mundirte Arten, die ersteren oft sehr sorgfältig und meist möglichst oeconomisch von den Cambiumringresten befreit, in vielen Fällen mit der Feile; die letzteren meistens nach dem Trocknen nicht weiter mit einem Messer behandelt und deshalb reichlich mit Längsrünzeln auf der Oberfläche versehen. In den allermeisten Fällen sind die Wurzeln, deren Ausdehnung bedeutender, als bei der vorhergehenden und den beiden folgenden Sorten, durch einen Längsschnitt in 2 Hälften getheilt, deren Schnittfläche beim Trocknen sich etwas convex eingezogen hat, so dass man diese Form die Muschelform der Rhabarber nennen kann. Im Durchschnitt sind die Stücke  $3\frac{1}{2}$  Zoll lang,  $2\frac{1}{2}$  Zoll breit und  $1\frac{1}{4}$  Zoll dick. Die Oberfläche der Stücke ist meist absichtlich mit Rhabarberpulver conspurgirt, mit unter auch mit anderen gelben Pulvern, wie z. B. mit Curcmapulver; hier und da erkennt man auch, dass die Stücke, um das Pulver an deren Oberfläche fester

haftend zu machen, vorher befeuchtet worden waren. Die Dichtigkeit der Stücke ist mit der der südchinesischen Rhabarberstücke ziemlich gleich, aber das Gefüge ist unter allem Rhabarbersorten am stärksten fasrig und holzig.

Die Form der Markstrahlencellen und der Drusen des oxalsauren Kalks entspricht derjenigen der beiden folgenden Rhabarbersorten, und an den Stärkekügelchen ist keine auffallende Verschiedenheit von denen der Kron-Rhabarber zu erkennen, mit der sie auch die Andeutungen verschiedener Strahlenkreise innerhalb des pulverigen (?) Ringes, der markirter als bei der Kron-Rhabarber ist, gemein hat. Ausserhalb des pulverigen (?) Ringes fehlen, wie bei der chinesischen Rhabarber, die Andeutungen der Strahlensysteme fast völlig, und die Markstrahlen verlaufen hier, wie bei der letzteren, sehr regelmässig radial, indem sie von aussen nach innen zu sich langsam verschmälern. Die Farbe der Markstrahlen ist in den meisten Fällen eine dunklere, wie bei der südchinesischen Rhabarber. — Die

B. *Nordchinesische Rhabarber* betrifft, wie es fast scheinen will, eine neue, den Mangel an Kron-Rhabarber abzuheilen bezweckende, und angeblich aus gewissen, noch nicht sicher nachweisbaren chinesischen Provinzen auf verschiedenen Wegen nach Russland kommende Sorte, vorzugsweise über Sibirien auf die Messe zu Nischnei-Nowgorod und seit 1863 durch das Haus Kaplan & Comp. nach Moskau gebracht, in Kisten und Fässern mit 200 Pfund von derselben. Fero giebt darüber das Folgende an:

Sie bildet 1 bis 7 Unzen schwere Stücke, meistens unzerschnitten und bei den zerschnittenen gewöhnlich nur durch einen Längsschnitt gespaltene Exemplare, von einer der Kron-Rhabarber ähnlichen Form. Sie sind ganz oder halb mundirt, jedoch auch bei letzteren noch nach dem Trocknen auf der Oberfläche geschält. Fast überall Löcher, die für das Trocknen gemacht wurden, dagegen selten konische Bohrgruben für die Prüfung der inneren Substanz, und diese auch nur in der Absicht gemacht, um den Stücken das Ansehen der Kron-Rhabarber zu geben, womit auch die Farbe derselben übereinstimmt. Gewöhnlich sind die Stücke an der Oberfläche abgerieben, indess zeigen sie häufig auch Merkmale, dass das an der Oberfläche haftende Pulver nicht während des Transports sich auf derselben fixirt habe, sondern künstlich auf dieselbe gebracht worden sey. Die Stücke sind im Durchschnitt  $2\frac{3}{4}$  Zoll lang und höchstens  $1\frac{3}{4}$  Zoll breit. Das Gefüge derselben ist mehr oder weniger locker, häufig porös. Der pulverförmige Ring ist stark markirt. Die Strahlenkreise sind wenig deutlich ausgebildet, innerhalb des Ringes sehr selten kreisförmige Anordnungen der einzelnen Strahlensysteme bemerkbar, ausserhalb des Ringes noch seltener angedeutet, dagegen hier die Markstrahlen sehr gleichmässig radial verlaufend. Markstrahlen meistens nur mit 2 Reihen von Zellen neben einander gebildet, dagegen zu 5 und mehr über einander, deshalb die Zeichnung des Aderngeflechtes auf der Oberfläche bei Weitem weniger deutlich rhombisch.

Die Markstrahlzellen in die Länge gezogen, rechteckig; der Farbstoff derselben meist gelb- oder rothbraun. Stärke sowohl im Innern als nach der Peripherie zu reichlicher; oxalsaurer Kalk in geringerer Menge und die Drusen desselben platt sternförmig. — Und endlich die

C. *Südchinesische Rhabarber* oder die Rhabarber, welche wir schon lange Zeit zur Vermeidung von Irrthümern

*Canton-Rhabarber* nennen, weil sie nicht mehr über Dänemark (daher dänische Rhabarber genannt) und Holland (daher holländische Rhabarber genannt) sondern aus gewissen chinesischen Provinzen gewöhnlich von Canton aus über Ostindien (daher auch ostindische Rhabarber genannt) und England in unseren Handel gebracht wird und zwar in mit Weissblech ausgelegten Kisten von 130 Pfund. — Fero giebt darüber das Folgende an:

Theilweise geschält, theilweise halb geschält, meistens nicht gespalten, mit sehr kleinem Bohrloch, welches nicht wie bei der Kron-Rhabarber mit einem Messer gemacht worden, oft vollständig fehlend. Oberfläche meist nur mit wenig Pulver bestäubt. Im Durchschnitt wägen die Stücke 3 Unzen, die grössten bis 7 und die kleinsten 1 Unze. Im Durchschnitt sind die Stücke 3 Zoll lang und höchstens  $2\frac{1}{4}$  Zoll breit. Die Dichtigkeit ist grösser als die der nordchinesischen, seltener als diese porös. Die Farbe dunkler, sowohl auf der Oberfläche als im Innern. Das mikroskopische Gefüge und Ansehen unter einer Loupe der nordchinesischen Rhabarber ziemlich ähnlich, nur dichter und das Aderngeflecht dunkler bis graubraun. Die Stärkekörnchen bei einigen Arten etwas kleiner als bei der nordchinesischen Rhabarber.

Die von Pereira (Jahresb. für 1845 S. 27) aufgestellte *Stangen-Rhabarber* erscheint Fero von einer in Ostindien cultivirten Rheum-Art, vielleicht von Rheum Rhaponticum herzurühren. Auch ist er der Ansicht, dass eine rothe *Canton-Rhabarber* als Handelsorte nie eine Bedeutung erhalten werde.

Auf diese pharmacognostische Abhandlung der chinesischen Rhabarbersorten lässt nun Fero eine kritische Betrachtung der darin bisher gefundenen, namentlich medicinisch wirksamen Bestandtheile folgen, um an dieselben einige Resultate seiner eigenen Forschungen anzureihen.

Nachdem er dabei die Resultate der bisherigen Untersuchungen, namentlich von Schlossberger und Döpping (Jahresb. für 1844 S. 33) vorgeführt hat, gelangt er zu dem Schluss, dass sich unter allen den bis dahin in der Rhabarber aufgefundenen Bestandtheilen noch nicht der Körper befinde, welcher der Rhabarber die purgirende Wirkung ertheile, und stimmt er also mit Buchheim und Meykof darin überein, dass auch die Chrysophansäure diese Wirkungen nicht bedingt, wie Schroff (Jahresb. für 1856 S. 21) nachgewiesen zu haben angiebt. Dagegen tritt Fero dem Resultat bei, welches Kubly bei seinen vergleichenden Untersuchungen der 3 einander so höchst ähnlich wirkenden Substanzen: Sennesblätter, Faulbaumrinde und Rhabarber erhalten zu haben in der bereits

vollendeten Arbeit über die Sennesblätter ankündigt (vergl. weiter unten den Art. „Senna“), indem er darin anführt, dass er auch in der Faulbaumrinde und in der Rhabarber eine amorphe und mit der in den Sennesblättern gefundenen *Cathartinsäure* wenn nicht völlig identische, so doch derselben höchst ähnliche und chemisch analoge Säure gefunden habe, über welche er das Weitere nachfolgen lassen wolle, wie dieses nun auch schon in Betreff der Faulbaumrinde (vergl. weiter unter den Art. „Rhamnus“) geschehen ist, worin er eine der Cathartinsäure zwar physikalisch und chemisch sehr ähnliche, aber doch nicht damit völlig identische Säure als wirksamen Bestandtheil aufgestellt hat, während die speciellere Arbeit über die Rhabarber mir aber noch nicht bekannt geworden ist.

In der Voraussetzung, dass die Rhabarber eine solche Säure als wirksamen Bestandtheil enthalte, und dass dieselbe auch der Cathartinsäure ganz ähnliche Löslichkeits-Verhältnisse besitze, suchte Fero auf die eigenthümlichen Eigenschaften der Cathartinsäure nun eine einfache Prüfungsmethode des Werths der verschiedenen Rhabarbersorten zu gründen, und besteht dieselbe darin, dass man die Rhabarber mit Wasser erschöpft, den geklärten Auszug im Vacuum zur Syrupsconsistenz verdunstet, den Rückstand mit einem gleichen Volum absoluten Alkohol versetzt, das dadurch ausgeschiedene Gemisch von Pektin, Schleim und Salzen nach 1 bis 2 stündiger Ruhe abfiltrirt, mit 65 volumprocentigem Weingeist nachwäscht, trocknet und wägt, während man anderseits das Filtrat davon mit dem 6 bis 10fachen Volum absoluten Alkohol vermischt, wodurch jetzt das eigentlich Wirksame ausgeschieden wird, was man abfiltrirt, mit absolutem Alkohol nachwäscht, trocknet und wägt: je mehr dann diese letztere als das Wirksame angenommene Ausscheidung von dem Gewicht der angewandten Rhabarber beträgt, desto besser dieselbe, während dieselbe um so schlechter angesehen werden muss, je grösser das Gewicht des anfänglich durch absoluten Alkohol ausgeschiedene Gemisch von Pektin etc. ist.

Fero hat darauf durch Versuche constatirt, dass Wasser selbst in der Kälte die angeführten Rhabarbersorten so völlig erschöpft, dass wenn man sie gut und hinreichend oft wiederholt damit behandelt hat, der Rückstand ganz wirkungslos ist und an Alkohol nur noch im Durchschnitt 1 Procent darin löslicher Stoffe abgibt.

Fero hat ferner bei den 4 Rhabarbersorten die Procente bestimmt, welche sie enthalten und geben von (a) Wasser, (b) Asche, (c) feuchtem und (d) trockenem Wasser-Extract:

	(a)	(b)	(c)	(d)
Kron-Rhabarber	11,0	5,4	50,0	36,5
Bucharische Rhabarber	9,4	5,8	30,4	20,2
Nordchinesische Rhabarber	9,0	7,1	28,8	19,1
Südchinesische Rhabarber	7,4	12,1	40,9	28,6

Die Asche bestand bei allen ungefähr zur Hälfte aus kohlen-saurem Kalk. Eine nicht näher beschriebene *weisse* Rhabarber gab sogar 34,5 Procent Asche, wovon nur 3,19 Proc. kohlen-saurer Kalk waren.

Die 4 noch feuchten Extracte enthielten nach Procenten (a) an Wasser, (b) an in 80procentigem Alkohol löslichen und (c) an darin unlöslichen Bestandtheilen von der

	(a)	(b)	(c)
Kron-Rhabarber	27,0	54,5	18,1
Bucharischen Rhabarber	33,6	51,0	15,1
Nordchinesischen Rhabarber	33,7	39,6	26,3
Südchinesischen Rhabarber	30,1	37,5	32,9

Das noch feuchte Wasser-Extract gab beim Verbrennen an Asche nach Procenten von der

Kron-Rhabarber	5,7
Bucharischen Rhabarber	14,9
Nordchinesischen Rhabarber	18,2
Südchinesischen Rhabarber	5,0

Es will demnach scheinen, wie wenn auch in diesen Verhältnissen bis zu einem gewissen Grade brauchbare Anhaltspunkte liegen, sowohl um die Rhabarbersorten zu unterscheiden, als auch um deren Werth zu beurtheilen, und entscheidet sich Fero nach allen seinen Erforschungen dahin, dass, wie schon oben angeführt, die Kron-Rhabarber durch keine der übrigen 3 völlig zu ersetzen sey, dass dieselbe aber von den übrigen Sorten am besten noch durch die bucharische, weniger gut durch die südchinesische und als letztes Ersatzmittel durch die nordchinesische Rhabarber vertreten werden könne, in welcher Reihenfolge man sie daher nach einander beim eintretenden Mangel in Gebrauch nehmen möge.

*Radix Rhei sibirici.* Wiewohl in den letzteren Zeiten eine *sibirische Rhabarber* aus unserem Handel verschwunden war, nachdem man ihren Ursprung von

*Rheum Rhaponticum* in Erfahrung gebracht und man ihre untergeordnete Beschaffenheit erkannt hatte, so scheint doch eine solche wieder auftauchen und wegen häufigen Mangels an einer anerkannt guten Rhabarber, wenn auch noch nicht für uns, so doch im asiatischen Russland gewonnen und benutzt werden zu sollen.

Aus einem in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland IV, 120“ mitgetheilten Artikel aus einer zu Jeniseisk in Ostsibirien herauskommenden Zeitschrift erfahren wir nämlich, dass der Polizei-Assessor zu Turuchansk (Mangasea) im Gouvernement Tobolsk von Westsibirien eine Quantität von 10 Pfund präparirter Rhabarber an den Gouverneur zu Jeniseisk gesandt hatte, um sie von der diesem unterstehenden Medicinalbehörde auf ihrem Werth prüfen zu lassen, worüber aber ein Resultat noch nicht bekannt geworden ist.

Nach dem erwähnten Polizei-Assessor kommt die diese Rhabarber liefernde Pflanze (welche zufolge einer angehängten Notiz vom Redacteur der pharmaceutischen Zeitschrift für Russland das „Rheum Rhaponticum“ betreffen soll) an vielen Stellen des Turuchanskischen Gebietes vor, besonders aber an den Ufern des Ssevernja, welcher sich in die untere Tugunska ergiesst, so dass man

dort sehr leicht von den wildwachsenden Pflanzen hunderte von Puds einsammeln und nach dem Dorfe Monastyrskaja schaffen könnte, welches am Jenisey, etwa 35 Werst von Turuchansk belegen ist, in Folge dessen sie dann zu Schiff leicht weiter zu befördern seyn würde.

Nach dem Polizei-Assessor würde sie ferner am zweckmässigsten in den Monaten July und August zu gewinnen seyn, was bis dahin nur für den lokalen Bedarf geschehen zu seyn scheint.

*Radix Rhei anglici.* Wie gerade gegenwärtig dieser *englischen Rhabarber* eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muss, weist die folgende Notiz eines der bedeutendsten Droguenhäuser (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 294) aus:

Seit einigen Wochen treiben sich Leute, namentlich Juden in Deutschland umher, welche in Apotheken eine Rhabarber im Quantum von 10 bis 20 Pfund, das Pfund zu 4 bis 5 Thaler anbieten. Es ist diese aber keine chinesische Rhabarber, sondern die sogenannte englische in flachen, ausgesucht schönen und mit dem Pulver einer guten Rhabarber bepuderten Stücken, die eben dadurch um so mehr täuschen. Auf dem Bruch ist diese Rhabarber prachtvoll roth, indessen ist das marmorirte Gefüge ein ganz anderes; die Stücke haben einen viel weniger scharfen Geruch, weshalb sie mit gutem Pulver bepudert sind, und schmecken viel weniger adstringirend. — Dennoch lassen sich gewiss viele Apotheker mit dieser Wurzel beschwindeln. Uns offerirte ein solcher Händler die Rhabarber das Pfund zu 2 Thaler. Damals war sie noch nicht gepudert, sah in ganzen Stücken der chinesischen sehr ähnlich, und nur der ungeheuer billige Preis machte uns stutzig, so dass wir die Sache näher untersuchten. — Hätte uns der Händler 4 Thaler fürs Pfund abgefordert, so hätten wir uns vielleicht auch täuschen lassen.

Hier erinnere ich daran, dass man die englische Rhabarber (Jahresb. für 1847 S. 92) von Rheum Rhaponticum gewinnt, welche Rheum-Art schon seit 1777 in der Nachbarschaft von Banbury in Oxfordshire cultivirt wird.

#### Laurineae. Laurineen.

*Cinnamomum zeylanicum.* In seiner Mittheilung über die Quantitäten von ätherischen Oelen, welche Zeise bei der Darstellung derselben im Grossen aus 33 Gegenständen des Pflanzenreichs zu erzielen vermochte, und worüber ich weiter unten in der Pharmacie speciell referiren werde, bemerkt Derselbe in Rücksicht auf den *Zeilonischen Zimmet* speciell, dass dieser in der letzteren Zeit so arm an ätherischen Oel in den Handel gekommen sey, um die früher damit betriebene Bereitung des Oels wieder aufzugeben, weil das Oel aus dem Auslande um Vieles billiger in den Handel komme, als es sich hier aus dem Zimmet herstellen lasse.

In der That, vergleichen wir die Menge des Oels, welche er aus dem *ceylonischen* und aus dem bekanntlich viel geringer ge-

achteten *javanischen* Zimmet erhalten hat, so stellt sich dadurch der letztere umgekehrt werthvoller als der erstere heraus, was anzunehmen aber doch wohl noch nicht gerechtfertigt erscheint. Zeise nimmt an, dass man aus dem ceylonischen Zimmet vor der Exportation erst einen Theil des ätherischen Oels gewönne, was sich ohne das Ansehen auffallend zu verändern wohl bewerkstelligen lasse, wenn man in einer Destillir-Geräthschaft das Wasser als Dampf zur Mitführung des Oels bis zu einem gewissen Grade dadurch strömen lasse.

Wäre diese Erklärung des geringen Gehalts an Oel die richtige, so würde natürlich auch ein sehr wachsameres Auge darauf gerichtet werden müssen, dass ein solcher ölarmer zeylonischer Zimmet nicht auch zu anderen Arzneiformen verwendet werde, und giebt sich ein so mehr oder weniger entseelter Zimmet weder im äusseren Ansehen noch durch innere mit einem Mikroskop bemerkbare Veränderungen zu erkennen, so bliebe am Ende nichts Anderes übrig, als den Oelgehalt darin durch Destillation zu bestimmen, da eine auf einen schwächeren Geruch und Geschmack gegründete Denunciirung immer bestritten werden kann. Ein wahrer, aber doch sehr ölarmer zeylonischer Zimmet bedarf also gegenwärtig einmal sehr gründlich erforscht zu werden.

Ueber die natürliche Heimath des *Cinnomomum zeylanicum* hat Henkel (Zeitschrift des österr. Apothekervereins IV, 181) eine historische Nachforschung von Tennent mitgetheilt. Derselbe ist dabei nicht zu einem ganz zweifellosen Resultate gelangt; aber am wahrscheinlichsten erscheint es ihm doch, dass die Heimath des Baums die nordöstliche Küste von Afrika in der Nähe des Cap Gardafui betrifft, also nicht die Insel Ceylon ist.

#### Synanthereae. Synanthereen.

*Anthemis nobilis.* Ueber die Production der *Römischen Kamillen* theilt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 318) aus der „Agronomischen Zeitung“ die folgenden statistischen Verhältnisse mit.

Bekanntlich wird diese Synantheree in der Gegend zwischen Leipzig und Altenburg, besonders von den Bewohnern des Dorfes Kiertzsch, aber auch der Dörfer in der Gegend von Zwenkau, Rötha, Borna und Lucka im Altenburgischen, und der Gemeinden Gaschwitz, Gaulis, Spahnsdorf, Lippendorf, Trachenau etc. auf Feldern angebaut und zwar mit besonderem Erfolg und Gewinn.

Die Cultur geschieht durch Senken von vorjährigen Pflanzen, welche man denselben im April und Mai entnimmt und so einpflanzt, dass jeder Pflänzling einen Raum von etwa 1 Quadratfuss bekommt. Sie wachsen rasch und ramificiren sich allmähig so, dass das ganze Feld damit überdeckt wird. Anfangs wird der Boden dazwischen öfter behackt, aber nach der Ausbreitung so viel wie möglich gejätet. Am besten gedeihen die Pflanzen bei einer gleichmässigen Sommertemperatur, in Folge welcher der Boden nicht zu



nass, aber auch nicht zu trocken wird. Sie fangen etwa Mitte July an zu blühen und fahren damit bis in den Herbst fort, unter günstigen Verhältnissen in der Art, dass das ganze Feld wie mit einem weissen Tuche überdeckt aussieht. Während der ganzen Blüthezeit wird die Einsammlung der aufgegangenen Blüthen unaufhörlich fortgesetzt. Das Abpflücken der Blüthen ist leicht, weil sich dieselben beim Erfassen so von den Stielen trennen, dass man diese nicht mit bekommt und dann davon abgepflückt und ausgelesen zu werden brauchen. Nicht selten sterben die Pflanzen auch dadurch ab, dass sich der Springkäfer „*Elater segetis*“, welchen die Pflanze „Engländer“ nennen, in die Wurzel derselben einfrisst.

Je nach ungleich günstigen Erndten und Nachfragen kann das Pfund der getrockneten Blüthen 1 bis 20 Neugroschen kosten, im Durchschnitt 4 bis 6 Groschen, und der Handel, welcher sie über Magdeburg und Hamburg nach dem Süden, nach Portugal, Spanien, Italien, Griechenland, Türkei, Syrien, Aegypten, Ostindien und Nordamerika führt, wirft einen Gewinn von über 300 Procent ab. Im Jahre 1865 erzielten einige der Producenten, wegen der im Süden ausgebrochenen Cholera und wegen der dadurch bedingten Nachfrage, 40 Thaler für 1 Centner, und hatten sie unter den damals günstigen Witterungs-Verhältnissen von jedem Acker einen Reinertrag von über 200 Thaler. In Cadix wurde dagegen der Centner schon mit 240 bis 340 Thaler bezahlt, weil hier damals ein so grosser Mangel daran war, dass die gewöhnlichen Kamillen mit zu Hülfe heran gezogen werden mussten.

*Pyrethrum carneum* und *roseum*. Da das eben so erfolgreich als allgemein in Anwendung gekommene *Persische Insectenpulver* bekanntlich nicht selten zu alt und unwirksam oder auch verfälscht im Handel vorkommt, so hat Pauckert in Treuenbrizen an der Nieplitz im Regierungsbez. Potsdam (Hager's Pharmaceutische Centralhalle VII, 449) den auch von Schenck (Jahresb. für 1859 S. 27) angeregten Anbau dieser beiden Anthemideen vor schon 9 Jahren begonnen und die seitdem darüber gemachten Erfahrungen mitgetheilt, in Folge welcher die Cultur auch an anderen Orten, als im Oriente, jene Uebelstände bei dem käuflichen Pulver eben so gründlich beseitigen als sehr lohnend werden kann, wenn die Gewinnung des Pulvers auch nicht so bedeutend ist, wie sie im „Archiv der Pharmac. 2 Ser. LXXXVI, 375—376 und XCIV, 378“ offenbar irrthümlich angegeben worden ist, indem nämlich hiernach auf einem Flächenraume von 18 Quadratruthen 100 Pfund Insectenpulver erzielt werden sollten, während Pauckert auf einem Flächenraum von 80 Quadratruthen im ersten Jahre nur 10, im zweiten 16, im dritten 24 und im letzten Jahre wieder nur 10 Pfund produciren konnte, indem also der Ertrag, gleichwie bei jedem anderen Culturgewächs, auch von günstigen oder ungünstigen Witterungsverhältnissen abhängig ist, und glaubt Pauckert den Ertrag von 80 Quadratruthen jemals höchstens nur auf 50 Pfund Pulver bringen zu können.

Bei den von einer kleinen Menge Samen aus einer Samenhaltung erzielten Pflanzen hatte Pauckert schon nach 3 Jahren die Erfahrung gemacht, 1) dass beide *Pyrethrum*-Arten eigenthümliche Staudengewächse sind, welche in der Erde eine grosse und sich alljährlich noch sehr vermehrende Menge von bis 2 Fuss tief in die Erde dringenden Faserwurzeln entwickeln, die natürlich den Boden sehr erschöpfen; 2) dass damit gleichzeitig auch der Umfang der Stau- durch neue Triebe, welche in der Peripherie des Wurzelkopfs entstehen, entsprechend zunimmt; 3) dass beide Gewächse den wechsellvollen Winter unseres Klima's ohne Bedeckung gut ertragen, und 4) dass die Asche derselben ungefähr eben so beschaffen ist, wie die der *Matricaria Chamomilla* (Jahresb. für 1845, S. 32), also reich an Kali und Kalk ist, dass mithin die Pflanzen zum guten Gedeihen überhaupt einen tief grundigen, lockeren, an Kali und Kalk reichen, aber auch an anderen Bestandtheilen keinen Mangel habenden Boden verlangen, und dass, wenn man die Wahl habe, für die Cultur ein mit Sand und Humus durchsetzter Lehm-Mergel-Boden gewählt oder, wo ein solcher Boden nicht zu Gebote stehe, die Kunst durch entsprechende Düngstoffe zu Hülfe gerufen werden müsse, um jeden Boden, wenn er nur tiefgrundig sey, für die Cultur zu befähigen. Auf diese Verhältnisse gründete dann Pauckert den folgenden, bei der Fortsetzung auch bewährt gefundenen Culturbetrieb der beiden Staudengewächse:

Die Pflanzung wird am besten im April begonnen, auf einem frischen, humösen, vorher gründlich und tief aufgelockerten und mit verrotteten Kuhdünger versehenen Sandboden, in welchen etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll tiefe und 6 Zoll von einander entfernte Rillen gemacht werden, um die Samen darin  $\frac{1}{2}$  Zoll von einander entfernt einzulegen, worauf man sie  $\frac{1}{4}$  Zoll dick mit Erde bedeckt, diese fest andrückt, und dann dafür sorgt, dass der Boden mässig feucht erhalten werde.

Waren die Samen keimungsfähig, so kommen die jungen Pflanzen je nach der Witterung in 14 bis 21 Tagen aus der Erde hervor und wachsen dieselben dann während des Sommers fort, so dass die stärkeren auch schon eine Blüthe entwickeln, und Anfangs September ist dann die beste Zeit, sie dahin zu verpflanzen, wo sie eine Reihe von Jahren vegetiren sollen. Zu dieser Verpflanzung wird der dazu bestimmte Boden mit verrottetem Kuhdünger stark gedüngt und  $2\frac{1}{2}$  Fuss tief ragolt. In das dann geebnete Land macht man mit einem Pflanzstock in 2 Fuss von einander entfernten Reihen und ebenfalls in Entfernungen von 2 Fuss so tiefe Löcher, dass die Wurzeln der Pflänzlinge ganz darin hinabreichen können, setzt dieselben ein und drückt ringsum den Boden fest und so an, dass die Pflanzen bis an die Blätter feststehen. Sehr nützlich ist es, wenn die Pflanzen noch einmal begossen werden, wenn nicht Regen zu Hülfe kommt. Ende October überschüttet man den Boden zwischen den Pflanzen mit Stalldünger, am besten mit dem Kali-reichen Kuhdünger, und nun überlässt man

die Pflanzung während des Winters sich selbst, den die Pflanzen, wie schon oben angeführt, sehr gut überstehen.

Mitte April des nächsten Frühjahrs wird der Dünger untergehackt und von da an die Pflanzung möglichst rein von Unkräutern gehalten. Die Pflanzen beginnen dann ihre Vegetation und im Juny erscheinen daran die ersten Blüthen auf  $1\frac{1}{2}$  bis  $2\frac{1}{2}$  Fuss langen Stielen, die sich meistens gabelästig theilen, um so mehr Blüthen zu entwickeln. Man beginnt dann mit dem Abpfücken der Blüthen nicht eher, als bis sich die Scheibenblumen bis in den Mittelpunkt geöffnet haben, und fährt damit etwa von Johanni bis zum Herbst in dem Maasse fort, als sich immer wieder so völlig entwickelte Blüthen daran zeigen. Die eingesammelten Blüthen müssen sogleich im Schatten auf einem luftigen Boden dünn ausgestreut getrocknet, darauf in künstlicher Wärme bei  $+ 37,5$  bis  $44^\circ$  nachgetrocknet, nun sogleich fein zerstoßen, das feine Pulver nochmals bei  $+ 37$  bis  $44^\circ$  ausgetrocknet und in trockne Gefässe von Blech luftdicht eingeschlossen werden.

Das auf diese Weise erhaltene Pulver hat eine gelblich-grün-graue Farbe, riecht eigenthümlich, wirkt ausserordentlich kräftig und erhält sich in dieser kräftigen Wirkung jahrelang, vorausgesetzt, dass es völlig trocken hergestellt worden war und dass man es gegen Luft und Licht geschützt aufbewahrt.

Für die weitere Bewirthschaftung der Plantage wird allemal im Herbst eines jeden folgenden Jahrs der Boden zwischen den Pflanzen mit Kuhdünger belegt und dieser im folgenden Frühjahr untergehackt, wie das erste Jahr, aber nun wird jedesmal die rauhe Hacknarbe noch mit 3 bis 4 Scheffel auf 80 Quadratruthen Fläche guter und Kali-reicher Holzasche oder, in Ermangelung derselben, mit einer Mischung von 25 Pfund Gypsmehl und 40 Pfund des schwefelsauren Kalis, welches Dr. Frank in Stassfurt aus dem sogenannten Abraumsalze des Steinsalzlagers zu Stassfurt fabricirt, überpudert, um diese Nahrungsmittel durch Regen als Lösung den Wurzeln der Pflanzen zuzuführen, in Folge dessen diese dann sehr üppig wachsen.

Bei dieser Pflege hat die Pflanzung bisher einen alljährlich immer mehr zunehmenden Ertrag an Blüthen geliefert, aber wie lange und bis zu welchem Grade sie darin fortfahren wird, kann natürlich erst eine weitere Erfahrung lehren, deren Mittheilung Pauckert in Aussicht stellt.

#### Sapoteae. Sapoteen.

*Isonandra Gutta*. Bekanntlich wird die *Gutta Percha* (richtig Gutta Tuban) an der Luft allmähig mürbe, brüchig, harzig und unbrauchbar. Nach einer grossen Anzahl von Beobachtungen und Analysen hat diese Veränderung nach Miller (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. III, 273) ihren Grund in einer Absorption von Sauerstoff und der dadurch erfolgenden Verwandlung der eigentlichen Gutta-Percha-Substanz in ein Harz, in Folge dessen dieselbe an

Gewicht, so wie an Löslichkeit in Alkohol und Alkalien zunimmt, wiewohl ein Theil der Gutta-Percha-Substanz, wahrscheinlich durch die Umschliessung mit dem Harz gegen Sauerstoff geschützt, immer unverändert bleibt.

Dieses Harz ist in Benzol (Benzin) unlöslich und man kann daher mit diesem Lösungsmittel aus der Gutta Percha die reine Substanz derselben ausziehen, und versetzt man dann die von Harz abgeklärte Lösung mit Alkohol, so scheidet sich dieselbe daraus ab und nach dem Trocknen ist diese reine Gutta-Percha-Substanz eine rein weisse, poröse Masse, die sich nicht in Alkohol, aber dagegen ausser in Benzol, auch in Aether und Schwefelkohlenstoff auflöst, und welche nach der Formel  $C_{20}H_{30}$  oder  $C_{40}H_{60}$  zusammengesetzt ist, also keinen Sauerstoff enthält und diesen nur ausweist, wenn sie nicht rein ist (bekanntlich entspricht das Caoutchouc der Formel  $C_{20}H_{35}$  oder  $C_{40}H_{70}$ , und ist dieses davon also eben so verschieden, wie die Resultate der Untersuchungen von MacLagan, Arppe und Payen (Jahresb. für 1851 S. 44 und für 1852 S. 42) von dem von Miller abweichen.)

In dem Harz fand Miller 76,15 Proc. Kohlenstoff, 11,16 Proc. Wasserstoff und 12,69 Proc. Sauerstoff. Dasselbe hat eine weiche Consistenz. Aus der käuflichen Gutta-Percha kann man das Harz mit Alkohol ausziehen.

Die käufliche Gutta-Percha enthält dieses Harz schon bis zu 15 Procent, und ausserdem bis zu 6 Procent Pflanzenfaser, Wasser und Mineralkörper. Sie schmilzt bei  $+ 100^{\circ}$ . Gegen eine weitere Bildung von Harz und das damit verbundene Verderben kann man sie also durch Abschluss von Sauerstoff schützen. Daher erhält sie sich besser und länger unter Wasser, als in der Luft, aber auch in der Luft erhält sie sich ziemlich lange, wenn man das die Oxydation sehr befördernde Licht absperrt. In fetten Oelen bleibt sie lange unverändert, aber daraus hervorragende Theile werden bald mürbe und brüchig.

#### Sesameae. Sesameen.

*Sesamum indicum* L. Nachdem das fette Oel aus den Samen dieser Sesamee, von welcher Decandolle das

*Sesamum orientale* L. nur als eine Spielart mit grobgezähnten Blättern und mit violettschwarzen Samen betrachtet, nicht mehr bloss eine oeconomische Bedeutung, sondern durch Aufnahme in die Pharmacopoea helvetica auch ein pharmaceutisches Interesse gewonnen hat, fand es Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 283) gerechtfertigt, einige statistische Nachrichten über die Pflanze, so wie eine genaue Beschreibung der davon für das Oel in Betracht kommenden Theile und des Oels selbst vorzulegen.

Die Pflanze ist ein einjähriges und bis 2 Meter hohes Krautgewächs des südlichen und östlichen Asiens, aber schon lange durch Cultur über alle wärmeren Länder der alten Welt verbreitet,

und wird jetzt auch in Brasilien und den südlichen Staaten von Nordamerika angebaut. Sehr bedeutend ist der Anbau in Mesopotamien, Syrien, Kleinasien und Aegypten. Auch Griechenland scheint ein wenig Sesambau zu unterhalten. In Marseille und anderen grossen Stapelplätzen wird meist ägyptischer und in neuester Zeit auch sehr viel Samen von Zanzibar gepresst.

Die gerundet 4 kantige, kurz bespitzte, ungefähr 0,02 Meter lange und 0,005 Meter im Durchmesser haltende Samenkapsel schliesst sehr zahlreiche und aus den reifen Kapseln leicht heraus zu klopfende Samen ein.

Diese *Samen* sind hellgelb bis bräunlich, von der Spielart dunkel schmutzig violett schwärzlich, platt und eiförmig, im Durchschnitt 4 M. M. lang, 2 M. M. breit und 1 M. M. dick, und durchschnittlich 4 Milligrammen schwer. Am spitzeren Ende ist der Nabel durch eine unbedeutende hellere rundlich-vierseitige Erhöhung bezeichnet. Zwei feine etwas dunklere Leistchen gehen von hier aus längs der flachen Seite des Samens herab und treffen an seinem stumpfen Ende zusammen. Zwei andere, gewöhnlich weniger ausgeprägte Leistchen laufen in nahezu gleicher Richtung auf der anderen meist ein wenig gewölbten Samenfläche herunter, verlieren sich aber vor dem stumpfen Samenende. In der Nähe des meistens nur unmerklich auf die gewölbte Seite übergebogenen Nabels erscheint daher der Same durch jene 4 Längsleistchen vierkantig. Ausserdem ist er, besonders an den Rändern längs der Leistchen, mit ziemlich derben unregelmässigen Rünzelchen versehen. Die schwache Samenschale schliesst einen farblosen, sehr weichen und öligen Kern ein, welcher der Hauptsache nach aus 2 dicken Cotyledonen und dem kurzen stumpfen und nicht hervortretenden Würzelchen besteht. Ein einzige Reihe von vertikal gerichteten und gestreckten, stellenweise etwas aus einander fahrenden, aber sonst parallelen Zellen setzt die Samenschale zusammen. Auf dem tangential zur Samenfläche geführten Querschnitt erscheinen diese Zellen 5 bis 7eckig, so dass ihre Grundgestalt einem zu oberst abgerundeten Prisma von 50 bis 70 Mikromillimeter Länge und etwa 20 Mikromillimeter Durchmesser entspricht. Die zarten bräunlichen oder violetten Wände zeigen freilich sehr oft Verbiegungen und werden von feinen Poren durchsetzt. Die Runzeln und Leistchen der Samenschale entstehen dadurch, dass diese prismatischen Zellen stellenweise mehr gestreckt und da und dort auch etwas über die Samenhaut in die Höhe gedrängt sind. Die äussere Samenhaut ist ein dünnes und schlaffes Häutchen, welches ziemlich fest mit dem nach aussen knorpelig verdickten und dicht verbundenen Wänden der inneren Samenhaut zusammen hängt. Diese letztere, welche aus ungefähr 3 Lagen von wenig gestreckten, eckigen und derben Zellen in der Gesamtdicke von ungefähr 100 Mikromillimeter besteht, umschliesst ringsum den ganzen Embryo. Die Entwicklungsgeschichte wird erst noch festzustellen haben, ob diese Umhüllung des Keimes nicht vielleicht auch, wie bei Quittensamen, richtiger als Eiweiss zu deuten ist, und jedenfalls ist es

nicht genau, wenn man den Sesamsamen in der systematischen Botanik ohne Weiteres als ganz eiweisslos betrachtet. Der Keim selbst ist bedeckt von einer Reihe fest zusammenschliessender kleiner Würfelzellen, auf welche allmählig nach innen grössere Zellen folgen, in denen sich die zarte Anlage der Gefässbündel erkennen lässt. Wo die Cotyledonen an einander liegen, zeigt ihr inneres Parenchym eine sehr bedeutende zur Fläche des Keimblatts vertikale Streckung. Nach dem Einweichen des Samens lässt sich der Keim leicht herausdrücken; jedes Keimblättchen zeigt auf der inneren Fläche 3 Nerven. Das oben als innere Samenhaut bezeichnete Gewebe trennt sich hierbei vollständig von dem heterogenen Keime und haftet überall an der Samenschale. Den Zellwänden der letzteren ertheilt Eisenchlorid eine fast unmerkliche dunklere Färbung. Jede Zelle enthält in ihrem zugrundeten oder gewölbten (oberen oder äusseren) Ende eine Druse von undeutlich ausgebildeten und strahlig gruppirten Prismen, welche im polarisirten Lichte sehr gut sichtbar werden. Diese Krystalldrusen scheinen von einer eignen Haut umschlossen zu seyn, welche die Schärfe ihrer Spitzen beeinträchtigt. Essigsäure und Kali greifen die Krystalle nicht an, aber Salzsäure löst sie auf, und scheinen sie daher oxalsaurer Kalk zu seyn.

Die schwärzliche Sorte der Samen zeigt ausser der intensiven Färbung der Zellwände ihrer Samenschale keine Abweichung im anatomischen Bau. Der Farbstoff löst sich weder in Alkalien noch in Säuren und Alkohol. Bemerkenswerth ist es, dass der in chemischer Hinsicht diesem Samen ähnliche Mohnsamen ebenfalls eine schwarze Spielart aufzuweisen hat.

Das gesammte Gewebe des Sesamsamens innerhalb der äusseren Samenhaut strotzt von Tropfen des fetten Oels, nach dessen Beseitigung durch Aether wolkige Körner von Proteinstoffen sichtbar werden, denen Jod die gewöhnliche schön gelbe, alkalisches Kupfertartrat aber eine violette Färbung ertheilt. Kali löst diese Körner in der Wärme.

Die hierzu gehörigen mikroskopischen Gesichtsfelder sind von Flückiger in Holzschnitten seiner Abhandlung beigegeben worden.

Mit Wasser angestossen geben die Sesamsamen eine milde oder, wenn diese alt waren, etwas kratzend schmeckende Emulsion von sehr schwach saurer Reaction; die filtrirte Lösung lässt beim Erhitzen ein Coagulum fallen, nach dessen Abscheidung durch Alkohol oder durch Bleizucker eine reichliche Fällung bewirkt wird. Ausser den durch das Mikroskop erkannten Körnern von unlöslichem Protein ist also in den Samen dergleichen, neben Gummi, auch in einer in Wasser löslichen Modification vorhanden. Die von Eiweiss und Gummi befreite Flüssigkeit schmeckt nach dem Verdunsten kaum ein wenig süss und bewirkt im alkalischen Kupfertartrat keine Reduction. Der Gehalt an Gummi beträgt 3,8 Proc.

Der lufttrockne *gelbe* Samen verlor bei + 100° nur 4,5 Procent Wasser und gab bei + 100° getrocknet 6 Proc. Asche, während der bei + 100° getrocknete *schwarze* Samen 8 Proc. Asche

gab. Ob dieser Unterschied constant ist, lässt Flückiger unentschieden. Die Asche enthielt nur geringe Mengen von Phosphorsäure. Die Gesammtmenge der Proteinstoffe fand Flückiger bis zu 22 Procent.

Durch Ausziehen der getrockneten und zerstampften Sesamsamen mit Amyl-Alkohol und darauf mit Aether bekam Flückiger so viel Sesamöl, dass dasselbe 56,33 Procent entsprach. Ganz richtig bemerkt Flückiger dazu, dass diese Samen unmöglich, wie häufig angegeben worden sey, bis zu 90 Proc. Oel liefern könnten, da Gummi, Eiweiss und Asche schon über 30 Proc. davon betrügen. Jene Angabe rührt bekanntlich von Dorvault her und ist ja auch schon von Shinn (Jahresb. für 1863 S. 158) mit der Erfahrung widerlegt worden, dass der Sesamsamen durch Pressen nur bis 48 Proc. Sesamöl liefert. Nach Flückiger hat man bei dem Pressen im Grossen 40 bis 50 Procent Oel daraus erhalten, und sind es der geringe Umfang und Widerstand der Samenschale, welche eine ziemlich vollständige Gewinnung des Oels aus dem Samen durch Pressen gestatten.

Was Flückiger dann noch über dieses Sesamöl anführt, werde ich weiter unten in der Pharmacie beim „Oleum Sesami“ mittheilen.

Die von Flückiger gemachten Mittheilungen über den Ursprung des Worts „Sesam“ und den öconomischen Gebrauch des Sesamsamens in alten Zeiten überlasse ich der Nachlese in der Abhandlung.

#### Convolvulaceae. Convolvulaceen.

*Convolvulus Purga.* Ueber eine, wie es scheint, neue *Jalapenwurzel* macht Spigatis (Buchn. N. Repert. XV, 130) einige Mittheilungen.

Derselbe nennt sie *Jalapenwurzel von Tampico*, bemerkt aber über den Ursprung derselben weiter nichts, als dass sie von Gehe et C. in Dresden als Surrogat für die echte Jalape empfohlen worden sey. Diese Jalape bildet eine lange rübenförmige Wurzel und liefert in ähnlicher Weise, wie die echte Jalape, behandelt ein schneeweisses Harz, welches wahrscheinlich mit dem Convolvulin identisch ist, indem es sich nicht in Aether auflöst, und so wie das Convolvulin spaltbar ist. Inzwischen enthält diese neue Jalape, welche offenbar die Wurzel von einer Convolvulus-Art ist, viel weniger Harz, als die echte Jalape, und zwar in so weit, dass dasselbe, wenn die neue Wurzel auch billiger im Preise ist, daraus doch theurer zu stehen kommt. Spigatis will das Harz aus der neuen Jalape gründlich chemisch studiren und dadurch die Identität oder Verschiedenheit von dem Convolvulin bestimmt aufklären.

*Convolvulus Turpethum.* Die im Jahresberichte für 1864 S. 52 vorgelegte Arbeit über das

*Turpethin* und dessen Verwandlungsproducte von Spigatis ist von demselben nun auch, wiewohl ausführlicher, aber in den

Resultaten völlig gleich, von Demselben in den „Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVIII, 41“ mitgetheilt worden.

*Convolvulus Orizabensis*. Bei Gelegenheit seiner Referate aus einem mexicanischen Werke von Cal hat es jetzt Guibourt (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. IV, 98) unter Berücksichtigung früherer Angaben von Schaffner wohl ziemlich sicher nachgewiesen, dass die bekanntlich in neuerer Zeit sehr reichlich in unseren Handel gekommene Wurzel dieser *Convolvulus*-Art, die

*Radix Jalapae levis* s. *fusiformis*, zugleich auch die wahre

*Radix Mechoacannae*, die *Radix de Mechoacan* s. *Michoacan* der Mexikaner betrifft, und dass die im europäischen Handel in weissen mehligten Scheiben bekannte

*Radix Mechoacannae* s. *Jalapae albae* dagegen die Wurzel von *Asclepias Contrayerva* ist, also nicht, wie Guibourt früher einmal glaubte, von *Tamus communis* gewonnen wird. Ueber *Asclepias Contrayerva* macht jedoch Guibourt keine weiteren botanischen Mittheilungen.

*Convolvulus Nil* L. *Pharbitis Nil* Choisy etc. Ueber diese in allen Provinzen von Indien, besonders in Bengalen, einheimische Convolvulacee macht Waring (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 496) sehr specielle botanische, pharmacognostische und pharmacologische Mittheilungen, auf die ich hier bis auf Weiteres hinweise, und bemerke darüber nur, dass man in Indien allgemein die Samen dieser Pflanze als ein geachtetes Purgirmittel gebraucht, worüber bisher nur beschränkte Nachrichten vorlagen, und dass jene Samen in den Apotheken von Calcutta etc. Jedem zu Gebote stehen. Das Harz darin ist von G. Bidie

*Pharbitisin* genannt worden. O'Shaugnessy hat darin auch Stärke, Fett etc. gefunden

In dieser Abhandlung macht Waring noch darauf aufmerksam, dass die den Convolvulaceen angehörigen zahlreichen Gewächse in allen wärmeren Ländern der Erde reichlich verbreitet vorkämen und viele davon geachtete Purgirmittel lieferten, so namentlich die

*Convolvulus Purga* } in Mexiko.

*Convolvulus Orizabensis* }

*Convolvulus operculatus* in Brasilien.

*Convolvulus Nil* }

*Convolvulus Turpethum* } in Indien.

*Convolvulus Scammonia* in Kleinasien.

*Convolvulus panduratus* in Nordamerika.

*Convolvulus macrocarpus* auf Martinique.

*Convolvulus tomentosus* in China.

*Convolvulus Soldanella* }

*Convolvulus Sepium* } in Europa.

*Convolvulus arvensis* }

*Ipomoea tuberosa* auf Jamaika.

*Ipomoea Quamoclit* auf Bourbon.

*Ipomoea cathartica* auf Domingo,



denen aber gewiss noch viele andere hinzugefügt werden könnten, die bis jetzt eine nur lokale Anwendung finden, und von welchen wir bekanntlich nur erst einige wenige in Gebrauch gezogen haben.

#### Solaneae. Solaneen.

*Capsicum indicum.* Aus dem Pericarpium der gewöhnlich *spanischen Pfeffer* genannten Früchte dieser Solanee wollte Taylor (Americ. Journ. of Pharmacy. XXIV, 303) ein

*Capsicin* in Gestalt einer weissen Masse von federartigen Krystallen auf folgende Weise erhalten haben:

Er zog das Pericarpium mit wasserfreiem Aether aus, destillirte von dem filtrirten Auszuge den Aether wieder ab, behandelte die dabei zurückgebliebene ölig-harzige Masse digerirend mit Alkohol von 0,809 spec. Gew., versetzte die vermischten und filtrirten Alkohol-Auszüge mit Bleiessig, entfernte den dadurch entstandenen reichlichen Niederschlag durch Filtriren, befreite das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei, und verdunstete die wieder filtrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren, wobei sich daraus die angeführte weisse Masse abschied, welche aber noch nicht frei von Blei war und bei der weiteren Reinigung die Eigenschaft in federartigen Krystallen anzuschliessen verlor.

Diese letztere Eigenschaft erregte dann sogleich bei Parrish (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association. Philadelphia 1864 p. 262) den Verdacht, dass die federartig krystallisirte Masse nur eine Bleiverbindung seyn könne, und veranlasste er daher Ebert, die Versuche zu wiederholen, deren Resultate dann auch jenen Verdacht als richtig herausstellten.

Ebert zieht daher aus den Resultaten seiner Versuche den Schluss, dass das eigentlich active Princip des Pericarpiums ein Oelharz sei, dass Taylor's *Capsicin* nur eine Bleiverbindung betreffe und dass die krystallinische Beschaffenheit derselben durch einen Gehalt an unorganischen Salzen bedingt gewesen wäre.

*Nicotiana Tabacum.* In Betreff des *Tabacks* hat Mayer (Proceedings of the Americ. Pharmac. Association pro 1864 p. 223) die Tagesfragen durch Versuche zu entscheiden gesucht. Ist Nikotin das Wirksame in sorgfältig getrockneten grünen Tabacksblättern? Enthalten die Samen dieselbe organische Base? Rechtfertigt die Proportion des Nikotins in den Tabacksblättern des Handels die Ansicht von Liebig, dass es darin ein Kunstproduct (Verwandlungsproduct?) ist?

Mayer bemerkt zunächst ganz richtig, dass man für den medicinischen Gebrauch die Tabacksblätter nie selbst sorgfältig trockne, sondern so verwende, wie sie der Handel weniger sorgfältig getrocknet und dadurch braun geworden darbiete, in der Meinung, dass diese letzteren wirksamer seyen, also mehr Nikotin enthielten, und dass Pharmacopoeen deshalb auch die, ausserdem viel bequemer herbeizuschaffenden, Blätter des Handels vorschrieben,

ohne dass bis jetzt ein grösserer Gehalt an Nikotin darin bestimmt nachgewiesen wäre, welcher die Annahme der Erzeugung des Nikotins bei dem sorgloseren Trocknen rechtfertige. Die von Mayer dann angestellten Versuche haben nun ergeben

1) Dass das Nikotin in allen Theilen der Tabackspflanze der wirksame Bestandtheil ist, also auch in dem Samen (worin es bekanntlich Brandt — Jahresb. für 1864 S. 56 — nicht finden konnte), und dass es in demselben zu 0,45 Procent vorkommt.

2) Dass die Quantität des Nikotins (weil er davon aus frischen Blättern 0,1917, aus sorgfältig selbst getrockneten Blättern 1,42 und aus den Blättern des Handels 1,36 Procent bekam) bei dem sorgloseren Trocknen der Blätter für den Handel eher ab- als zunimmt, was also jedenfalls sowohl der allgemeinen Meinung als auch der Ansicht von Liebig nicht entspricht. (Der Unterschied ist jedoch wohl nicht so gross, um die so leicht zugänglichen Blätter des Handels zu verbieten, wenn man nur gute, nicht zu alte und verdorbene Blätter auswählt W.).

Aus diesen Resultaten folgt wiederum eine Bestätigung der schon 1831 von Posselt und Reimann aufgestellten Präexistenz des Nikotins in der lebenden Pflanze, wiewohl diese kaum danach riecht, und auch der Angabe von Buchner 1831, nach welcher Derselbe das Nikotin aus dem Samen erhalten hatte.

Uebrigens ist hier wohl zu berücksichtigen, dass der Taback (Jahresb. für 1844 S. 30) bei der trocknen Destillation, also auch beim Rauchen, ausser Buttersäure, Blausäure etc. eine so grosse Menge von Nikotin liefert, dass der grössere Theil davon offenbar als das Verwandlungsproduct eines anderen Bestandtheils, vielleicht des Nikotianins (Jahresbericht für 1846 S. 40) angesehen werden muss (W.).

3) Dass die *frischen* Pflanzen in keinem Theile weder Ammoniak noch Trimethylamin (Propylamin) enthalten. Das letztere wollte Brandt in dem Samen gefunden haben. In den trocknen Blättern des Handels dürfte aber doch wohl das von Wittstein (Jahresb. für 1862 S. 30) und Brandt gefundene Ammoniak wirklich vorkommen.

#### Borragineae. Borragineen.

*Alcanna tinctoria*. Um den rothen Farbstoff dieser Borraginee, das sogenannte

*Alcannin* zum Färben der Fette aus der Alcannawurzel darzustellen, wendet Hirzel (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 209) den im Jahresberichte für 1864 S. 121 erwähnten Petroleumäther an. Die Wurzel wird damit extrahirt, der rothe Auszug filtrirt, und der Aether davon im Wasserbade oder in einem trocknen Luftstrome für neue Ausziehungen wieder abdestillirt. Der so ganz einfach dargestellte Farbstoff kann auch aus der Fabrik von Hirzel & Gerhard in Leipzig käuflich bezogen werden.

## Gentianeae. Gentianeen.

*Erythraea Centaurium.* Ueber das *Erythrocentaurin* werden im „Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. III, 265“ aus einer besonderen Schrift von Mehu weitere Mittheilungen gemacht, nach denen ich mein früheres Referat darüber (Jahresb. für 1863 S. 26) in mehreren Beziehungen vervollständigen kann.

Zufolge mehrerer damit ausgeführter Analysen ist dasselbe nach der Formel  $C_{27}H_{24}O_8$  zusammengesetzt, deren Richtigkeit jedoch neuere Ansichten, zufolge welcher keine organische Körper mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen existiren sollen, beanstanden werden.

Das Erythrocentaurin ist nicht flüchtig, sondern in einer Temperatur über  $+ 136^\circ$  wird es gelb, braun, verkohlt und die Kohle ist bis auf Spuren von Asche verbrennbar. Zur Auflösung bedarf es von kaltem Wasser 1630 und von siedendem Wasser 35 Theile, von 86 procentigem Alkohol 48 Theile bei  $+ 15^\circ$ , von Aether 245 und von Chloroform nur 13 Theile, während es sich in fetten und flüchtigen Oelen, in Benzin und in Schwefelkohlenstoff leicht auflöst. Von säurehaltigem Wasser wird es leichter als von reinem Wasser aufgelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Färbung aufgelöst und durch Wasser daraus dem Anschein nach unverändert wieder niedergeschlagen. Salpetersäure, Chromsäure, Salzsäure, Alkalien, Jod und Brom sollen keine Wirkung darauf ausüben, aber Chlor verwandelt dasselbe in geschmolzener Form in einen aus Aether krystallisirbaren Körper. Salpetersaures Silberoxyd, Gerbsäure, Kreosot, Phenyl-Alkohol, zweifach-schweflig-saures Natron, Bleizucker, Platinchlorid, Quecksilberchlorid, Eisenchlorid und mehrere andere Salze üben darauf keine bemerkbare Wirkung aus, selbst in concentrirter Lösung und beim Erhitzen, aber durch übermangansaures Kali wird es schon in der Kälte oxydirt.

Die schon früher angeführte Verwandlung des Erythrocentaurins durch Sonnenlicht in eine schön rothe Modification findet nur durch die brechbarsten Strahlen desselben (blauen und violetten) statt, und kann diese Modification nicht allein, wie schon mitgetheilt, durch Auflösen in Alkohol wieder in die farblose Modification zurückgeführt werden, sondern auch schon direct durch Erhitzen bis nahe zum Schmelzen ( $+ 130^\circ$ — $136^\circ$ ), wodurch sich die Rothfärbung des Erythrocentaurins von der Gelbfärbung des Santonins im Sonnenlicht unterscheidet, indem das gelbe Santonin bekanntlich wohl durch Auflösen in Alkohol oder Kalilauge aber nicht durch einfaches Erhitzen wieder farblos gemacht werden kann. Aber darin hat das Erythrocentaurin einige Aehnlichkeit mit dem Phosphor, welcher bekanntlich im Lichte (so wie auch bei  $+ 215$  bis  $260^\circ$ ) in die rothe Modification übergeht und aus dieser in höherer Temperatur zu der gewöhnlichen Form wieder zurückkehrt.

Asclepiadeae. Asclepiadeen.

*Cynanchum monspeliacum* L. Das Wurzelsystem dieser Asclepiadee, woraus bekanntlich das sogenannte *französische Scammonium* fabricirt wird, ist von Jessler (Schweizerische Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 316) genauer beschrieben und auf seine Bestandtheile chemisch untersucht worden:

Die älteren bis  $\frac{1}{2}$  Zoll dick werdenden Rhizomen sind aussen graubraun, von zahlreichen Längs- und Querrunzeln (in der Abhandlung stehen: Längs- und Querwurzeln?) rauh und mit vielen Wurzel- und einigen Stengelnarben versehen; die jüngeren linienförmigen bis federkieldicken und weit kriechenden Rhizomen sind schmutzig weissbraun, und die älteren Rhizome so wie die untersten Stengeltheile mit feinen fadenförmigen echten Wurzeln besetzt. Die frischen Rhizome, namentlich aber die inneren frischen Stengelschösslinge geben beim Durchschneiden einen reichlichen weissen, Milchsaft, der anfangs milde süsslich und hintennach kratzend schmeckt, und der im ausgetrockneten Zustande das französische Scammonium bildet.

Im Querschnitt beträgt bei älteren Rhizomen die Rinde etwa die Hälfte, sie ist durch eine schmale dunklere Zone (Cambiumring) deutlich vom Holz getrennt, und schliesst einen Kreis grosser, gelber mit Harz gefüllter Gefässe ein. Die Zellen enthalten eine grosse Menge von Stärkekörnern. Die mit breiten Märkstrahlen durchsetzten Holzbündel gehen allmählig in das Mark über und erscheinen durch grosse, schon dem unbewaffneten Auge deutlich sichtbare Holzgefässe ganz durchlöchert. Bei den einjährigen Rhizomen umgibt ein einfacher Holzring das Mark. Das Harz ist in der Rinde weniger deutlich sichtbar. — Bei der chemischen Untersuchung fand er darin nach Procenten:

Wachsartige Substanz	0,62
Harz	3,24
Stärke	7,20
Gummi, Zucker, Gerbstoff	8,25
In Wasser lösl. Extractivstoff)	
Zellgewebe	55,20
Wasser	12,13
Aschenbestandtheile	13,18

Das Harz war röthlichbraun, in dünnen Blättchen braungelb und durchsichtig, roch schwach eigenthümlich, schmeckte süsslich und erweichte zwischen den Zähnen. Es schmolz beim Erhitzen auf Platinblech und verkohlte dann mit Entwicklung eines schwach riechenden Dampfes und Zurücklassung einer schwer verbrennbaren und dabei nur Spuren von Asche gebenden Kohle. Kaltes Wasser wirkt nicht darauf, aber in siedendem Wasser vertheilt es sich emulsionsartig. Von Alkohol und Chloroform wird es vollständig aufgelöst, aber Aether und Benzin lösen davon nur sehr wenig und zwar mit gelber Farbe auf. Kohlensaures Natron löst es nur theilweise und der aufgelöste Theil scheidet sich durch Salzsäure

nicht wieder ab. Salpetersäure löst es beim Erhitzen nur theilweise mit goldgelber Farbe auf und der ungelöste Theil erscheint dann orangegeb. Salzsäure zeigt auch beim Erhitzen keine bemerkenswerthe Wirkung darauf. Die Lösung des Harzes in Alkohol wird durch Königswasser strohgelb gefärbt unter Ausscheidung einer rothen harzigen Masse. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die Lösung des Harzes in Alkohol purpurfarbig, dann rasch schmutziggrau und durch mehr Säure fast schwarzgrün. Dagegen verändert sich die Lösung in Alkohol mit einem kleinen Krystall von Chromsäure beim Erhitzen nicht. Chlor bleicht die Lösung in Alkohol und Wasser scheidet dann eine graubraune harzige Masse ab. Durch Behandeln mit Thierkohle kann das Harz in Alkohol nicht entfärbt werden.

Die *Asche* enthielt Kali, Natron, Chlor, Schwefelsäure, Magnesia, Kalk, Kohlensäure, Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde und Kieselerde. Ueber das sogenannte

*Scammonium gallicum* s. *monspeliacum* bemerkt Jessler, dass es schwarze, harte und feste Kuchen darstelle, welche nach Thovel nur 6 Procent Harz enthielten, während das aleppische (aber auch wohl nur ausnahmsweise einmal) bis 90 und das smyrnaer bis 20 Procent Harz einschliesse, dass es im französischen Handel selten und im deutschen Handel gar nicht mehr vorkomme, und dass man es als ein sehr schlechtes Product betrachte. — Ref. ist der Ansicht (Jahresb. für 1854 S. 36), dass man es gar nicht als ein Scammonium betrachten sollte, indem es mit einer solchen Substanz doch nichts anderes gemein hat als purgirende Wirkungen, und indem das Harz darin doch gewiss nichts Chemisches mit den Harzen der Convolvulaceen gemein hat, also hier ein Gehalt an einem beliebigen Harz nichts über die Güte und Brauchbarkeit entscheidet. — Jessler hat selbst 5 Grammen von dem oben beschriebenen Harze eingenommen und dadurch nur 2 mässig dünne Stuhlgänge erzielt, woraus wir erfahren, dass das Harz wenigstens purgirend wirkt, aber doch nur so, dass auch Jessler das aus dem Milchsafte der Wurzel bereitete sogenannte französische Scammonium für ein verwerfliches Product erklärt und es begründet findet, warum dasselbe keinen Eingang gefunden habe.

Durch Jessler's Angaben über die Eigenschaften des Harzes aus *Cynanchum monspeliacum* sind wir übrigens so ziemlich in den Stand gesetzt, ein daraus oder aus Convolvulus-Arten bereitetes Scammonium zu unterscheiden und auch jenes Harz in einem käuflichen Scammonium zu erkennen, wozu ich es hier nicht für nöthig halte, die Eigenschaften der Harze aus Convolvulus-Arten zu wiederholen, da sie in den letzteren Jahresberichten häufig genug characterisirt worden sind.

#### Apocynae. Apocynen.

*Wrightia antidysenterica*. Nach einer geschichtlichen Einleitung legt Husemann (Archiv der Pharmacie CLXXVII, 109) die

Resultate seiner pharmacologischen Versuche vor, welche entschieden ausweisen, dass die Samen dieser Apocynee, was bisher noch nicht bekannt war, narkotisch giftige Eigenschaften besitzen, worüber das Weitere der Toxicologie anheimzustellen ist.

Der von Flückiger gemachten und im vorigen Jahresberichte, S. 36, mitgetheilten Beschreibung dieser Samen fügt Husemann nur noch die Grösse derselben hinzu: die grösseren und den überwiegenden Theil ausmachenden wägen 0,03 bis 0,04 und die kleineren nur 0,02 bis 0,008 Grammen.

An die erforschten pharmacologischen Verhältnisse dieser unter dem Namen *Semen Indageer* eingeführten Samen knüpft dann Husemann noch eine sehr interessante vergleichende Uebersicht der an anderen Apocyneen beobachteten und angegebenen Wirkungen, woraus folgt, dass diese Familie auch nach der Ausscheidung der Asclepiadeen und Strychneen (Loganiaceen) noch eine grosse Bedeutung für die Toxicologie hat und daher auch wohl nicht die bisherige Vernachlässigung in der Therapie verdient.

#### Strychneae. Strychneen.

*Strychnos Nux vomica*. Die feinen und sammetartigen Härchen, welche bekanntlich die *Krähenaugen* dicht bedecken, sind von Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 81) genau und so beschrieben worden, wie sie bei 100facher Vergrösserung unter einem Mikroskop erscheinen, um davon für die Entscheidung bei gerichtlich chemischen Untersuchungen einen möglichst sicheren Gebrauch zu machen, ob eine Strychnin-haltig befundene Masse diesen Gehalt durch Strychnin selbst oder durch Krähenaugenpulver bekommen hat.

Diese Härchen sind einzellig, am Grunde aufgeblasen und belegt mit netzartiger Schicht, durch welche einer Schraube ähnliche, nach oben sich erhebende Risse hervorgehen. Oben verengern sie sich mit einem Male und verwandeln sich in unter einem schiefen Winkel umgebogene, lange, walzenförmige und abgestumpfte Röhrchen, welche wenigstens 12 Mal länger sind, als die bauchigen Unterlagen, welche senkrecht auf der Umhüllung der Samen ausgebreitet sind. Die oben erwähnten Risse gehen von Grund aus über aufs Härchen selbst und setzen sich so lange fort, dass die abgespannten Schichten, deren grösstentheils 10 zu seyn pflegen, der Länge nach einander parallele Bärtchen bilden, welche entweder gerade aus oder etwas schraubenartig gerichtet sind. Diese Bärtchen, ziemlich fest im Durchschnitt, stellen Seiten vor, die zu je 4 stumpf sind und unter einander verbunden mit einer feinen Umhüllung, aber bei Behandlung mit ätzenden Laugen frei werden.

*Strychnos Tieuté*. Aus den Samen dieser javanischen Strychnos-Art hat Moens (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 288) ausser Spuren von Brucin 1,469 Procent Strychnin erhalten, also viel mehr, wie davon in denen von *Strychnos Nux vomica* vorkommt.

Wären sie demnach ein Handels-Artikel oder könnten sie dazu gebracht werden, so würden sie, namentlich auch wegen des geringen Gehalts an Brucin, ein besonders vortheilhaftes Material zur Bereitung von Strychnin abgeben.

*Strychnos guianensis et cogens.* Das *Südamerikanische Pfeilgift* oder das *Curare* ist auch von Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 153) chemisch untersucht worden. Als er dabei aber bereits die Ueberzeugung gewonnen hatte, dass das Curare als wirksamer Bestandtheil weder Strychnin noch Brucin enthalte (Jahresb. für 1861 S. 38), sondern dass ein eigenthümlicher Körper darin vorkomme, welchen er rein erhielt und, gleichwie schon Buchner seine noch unreine Substanz,

*Curarin* nennt, kam ihm die Arbeit darüber von Preyer (Jahresb. für 1865 S. 36) zu Gesicht, in Folge welcher er von einer genaueren Characteristik dieser Base Abstand und nur noch die wichtige Aufgabe verfolgte, das Curarin bei gerichtlich chemischen Untersuchungen zu isoliren und nachzuweisen, namentlich dann, wenn es als Gegengift gegen Strychnin (Jahresb. für 1861 S. 39; für 1862 S. 251; für 1864 S. 287) zur Anwendung gekommen und es also damit zugleich vorhanden seyn würde, und beides ist ihm mittelst seiner Methode mit Benzin (vergl. weiter unten in der Pharmacie den Art. „Organische Basen“) völlig befriedigend gelungen, und zwar in folgender Weise:

Ein aus Sauerkohl, Fleisch und Grütze hergestellter und mit wenig Strychnin und Curare versehener Speisebrei wurde 2 Mal nach einander mit schwefelsäurehaltigem Wasser bei + 50° ausgezogen, die vereinigten Colaturen mit einem gleichen Volum 95 procentigem Alkohol vermischt, noch warm mit Magnesia neutralisirt, filtrirt, aus dem Filtrat der Alkohol abdestillirt, mit Schwefelsäure sauer gemacht und mit Benzin anhaltend geschüttelt, welches aber nach der Wiederabscheidung keinen Gehalt von einer organischen Base, sondern nur unwesentliche Substanzen aus der Flüssigkeit herausstellte. Wurde dann aber die Flüssigkeit mit einer neuen Portion Magnesia neutralisirt und nun 3 Mal nach einander anhaltend mit Benzin schüttelnd ausgezogen, so war in den 3 Auszügen ausschliesslich nur das Strychnin enthalten, und gaben sie nach einigen Waschungen mit Wasser dasselbe beim Verdunsten völlig farblos und mit allen seinen Eigenschaften ausgestattet in fast völlig derselben Menge, in welcher es dem Speisebrei zugesetzt worden war. Das Curarin des zugesetzten Curare war also durch das Benzin weder aus der sauren noch alkoholischen Flüssigkeit ausgezogen und musste daher aus dieser auf andere Weise abgeschieden und nachgewiesen werden, und dazu benutzte nun Dragendorff zunächst die von Preyer gemachten Angaben über die Isolirung des Curarins aus dem Curare, indem er die mit Benzin vom Strychnin befreite Flüssigkeit mit phosphormolybdänsaurem Natron versetzte. Dadurch entstand allerdings ein weisser Niederschlag, der aber bald durch Reduction der Molybdänsäure grünlich

wurde. Da aber diese Reduction auch eine Zerstörung des Curarins befürchten liess, so suchte Dragendorff ein anderes Isolirungs-Verfahren für dasselbe zu ermitteln, welches er dann auch in der folgenden Behandlung der durch Benzin vom Strychnin befreiten Flüssigkeit erkannte: Dieselbe wurde mit Glaspulver vermischt zur Trockne verdunstet, der zerriebene Rückstand mit 95 procentigem Alkohol extrahirt und die filtrirten Auszüge wieder mit Glaspulver zur Trockne verdunstet. Aus diesem Rückstande zog Chloroform nur wenig Curarin aus. Dragendorff löste ihn daher wieder in Wasser, verdunstete die von Glaspulver abfiltrirte Lösung zur Trockne, zog den Rückstand mit Weingeist aus und wurde nun der filtrirte Auszug verdunstet, so blieb ein blassgelblicher Rückstand, welcher die das Curarin kennzeichnenden Reactionen, namentlich die mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali, ganz bestimmt gab, selbst wenn nur 1 Gran von dem Curare in den Speisebrei gebracht worden war.

*Strychnos colubrina*. In dem von diesem auf Malabar und wahrscheinlich auch auf Ceylon einheimischen Baume herstammenden

*Lignum colubrinum*, dem sogenannten Schlangenhölze, hat Von Berdeuis van Berlekom (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 443) ziemlich viel *Brucin* und dagegen nur wenig *Strychnin* gefunden.

#### Rubiaceae. Rubiaceen.

*Rubia Tinctorum*. An die im Jahresberichte für 1864 S. 57, mitgetheilten Resultate, zu welchen Stenhouse und Bolley bei ihren Untersuchungen über die Farbstoffe im *Krapp* gekommen waren, schliessen sich wiederum neue und in einigen Beziehungen abweichende von Schiffert & Schützenberger (Bulet. de la Soc. industr. de Mulhouse. Febr. 1864 p. 70 und July 1865 p. 12). Was zunächst das

*Alizarin* anbetrifft, so haben Schiffert & Schützenberger dasselbe einer neuen Elementar-Analyse unterworfen, weil Bolley die zuletzt allgemein dafür angenommene Zusammensetzungsformel  $= C^{20}H^{12}O^6$  aus gewissen Verhältnissen in Zweifel gezogen hatte und dieselbe gegen  $C^{40}H^{26}O^{12}$  vertauschen zu können glaubte. Aber auch Schiffert & Schützenberger bekamen mit der Formel  $C^{20}H^{12}O^6$  völlig übereinstimmende Resultate.

Darauf untersuchten sie das Purpurin, wie es nach Kopp's Angabe für Färbereien im Grossen dargestellt und in den Handel gebracht wird, und von dem schon Stenhouse zeigte, dass es kein reines Purpurin sey, was sich dann bei ihren Versuchen auch völlig bestätigte, indem sie es durch Lösungsmittel, welche keine chemisch verändernde Einwirkung darauf besitzen, in 4 verschiedene Substanzen: Purpurin, Pseudopurpurin, Purpurinhydrat und in ein gelbes Pigment zerlegt haben.

Die Vorschrift für die Bereitung des Purpurins von Kopp



besteht darin, dass man frischen und gröblich gemahlenden Krapp mit einer Lösung von schwefliger Säure (welche eine Spaltung der Farbstoffe, die Glucoside sind, verhindert) in Wasser auszieht und den filtrirten Auszug erhitzt: bei  $+ 60^{\circ}$  schon scheidet sich das Purpurin ab, wie es nach dem Auswaschen und Trocknen in den Handel gebracht wird, und aus der Mutterlauge scheidet sich darauf das Alizarin aus, wenn man sie mit Salzsäure versetzt und auf  $+ 100^{\circ}$  erhitzt.

Das auf diese Weise nach Kopp hergestellte Purpurin wurde mit reinem Benzin bei  $+ 50$ — $55$  digerirend ausgezogen, der Auszug noch warm abfiltrirt, verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, wobei ein wenig Purpurin zurückblieb, während sich das *gelbe Pigment* auflöste, welches aus der durch Verdunsten concentrirten Lösung mit Salzsäure ausgefällt wurde.

Der von dem Benzin ungelöste Theil des Kopp'schen Purpurins gab nach dem Entfernen des anhängenden Benzins durch Erwärmen beim einstündigen Digeriren mit 86procentigem Alkohol in einer Temperatur von  $+ 50^{\circ}$  eine Lösung, woraus sich nach dem Filtriren beim Erkalten des Purpurinhydrat in Krystallen absetzte, deren Mutterlauge beim weiteren Verdunsten noch mehr davon lieferte.

Der von dem Kopp'schen Purpurin auch in 86procentigem Alkohol bei  $+ 50^{\circ}$  ungelöst bleibende Theil ist dann eine Mischung von dem reinen Purpurin und von Pseudopurpurin, und kann er darin getheilt werden, wenn man ihn wiederholt bis zur völligen Auflösung mit Alkohol in der Siedhitze behandelt, aus dem dann jedes Mal beim Erkalten immer zuerst das Pseudopurpurin und nachher das Purpurin anschiesst, weshalb auch die ersten Abkochungen fast nur das letztere und die letzteren Abkochungen fast nur das erstere liefern.

Das Pseudopurpurin scheint in Purpurin verwandelt werden zu können, indem man von dem letzteren eine viel grössere Menge bekommt, wenn man das Kopp'sche Purpurin mit lauwarmem Alkohol von dem Purpurinhydrat und dem gelben Pigment befreit, dann in einem geschlossenen Gefässe mit Alkohol auf  $+ 200^{\circ}$  bis zur Lösung erhitzt und erkalten lässt, weil man dann nur Purpurin auskrystallisirt bekommt, welches durch Umkrystallisiren mit heissem Alkohol in reinen Krystallen auftritt.

Das Purpurin kann auch aus dem Kopp'schen Purpurin in schönen federartig gruppirten Nadeln sublimirt erhalten werden, wenn man dasselbe vorsichtig erhitzt, aber dieselben müssen dann noch durch Umkrystallisiren mit heissem Alkohol von etwas brenzlichem Oel befreit werden.

Von dem Kopp'schen Purpurin beträgt das gelbe Pigment nur sehr wenig und das Purpurinhydrat etwa 2,5 Procent, so dass der grösste Theil davon reines Purpurin und Pseudopurpurin betrifft. — Das wahre

*Purpurin* (Oxylizarin) im reinen Zustande bildet lebhaft purpurrothe nadelförmige Krystalle, löst sich nicht in Benzol, nur

wenig in kaltem aber mehr in heissem Alkohol, und es lässt sich mit theilweiser Zersetzung sublimiren. Es löst sich in einer Lösung von Kali oder Natron in Alkohol und aus der Lösung scheidet Aether dann purpursaures Kali oder Natron in feinen und fast schwarzen Nadeln ab, und diese beiden Salze geben, wenn man sie mit Alkohol und Aethyljodür auf  $+ 150^{\circ}$  erhitzt, einerseits Jodkalium oder Jodnatrium, und anderseits *Aethylpurpurin* =  $C^{44}H^{32}O^{14}$  oder rationell =  $C^{40}H^{22}(C^4H^{10})O^{14}$  d. h. dasselbe ist Purpurin =  $C^{40}H^{24}O^{14}$ , worin 1H durch 1 Atom Aethyl =  $C^4H^{10}$  substituirt worden. Das Purpurin löst sich endlich auch leicht und mit prachtvoll purpurrother Farbe in Ammoniakliquor, und wird die frisch bereitete Lösung mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich der Farbstoff in orangegelben Flocken wieder ab, hat aber die Lösung nur 1 Tag lang gestanden, oder hat man sie einmal auf  $+ 100^{\circ}$  erhitzt, so giebt sie mit Salzsäure einen dunkel violettrothen Niederschlag, der sich in heissem Alkohol mit derselben Farbe löst und aus dieser Lösung in dunklen und dem Murexid ähnlich grün schillernden Krystallen anschießt, und welcher ein Purpurinamid =  $C^{40}H^{22}O^{12} + NH^2$  ist.

Schützenberger fand das reine Purpurin nach der Formel  $C^{20}H^{12}O^7$  zusammengesetzt, welche also von der von Stenhouse =  $C^{18}H^{12}O^6$  sehr abweicht. Auch stimmt sie nicht mit Bolley's Ansicht, dass das Purpurin mit Alizarin isomerisch oder davon nur durch den Gehalt an Wasserstoff so verschieden sey, wie farbloser und blauer Indigo, woraus es sich auch erklärt, wie Bolley's Versuche, durch Wegnahme oder Einsetzung von Wasserstoff eine ähnliche wechselseitige Verwandlung (wie beim Indigo) des Purpurins in Alizarin und wieder des Alizarins in Purpurin hervorzu- bringen, kein Resultat gegeben haben und geben konnten, indem das Purpurin nur 1 Atom Sauerstoff mehr enthält, als das Alizarin, und eine wechselseitige Umänderung offenbar nur durch Wegnahme oder Einsetzung von diesem 1 Atom Sauerstoff vor sich gehen kann. — Das

*Pseudopurpurin* (Trioxylizarin) bildet kleine ziegelrothe Nadeln und verhält sich gegen Ammoniak dem Purpurin ganz ähnlich. Es ist in kaltem Alkohol fast unlöslich und in heissem Alkohol auch nur schwer löslich. Von Benzol wird es nur in der Siedhitze gelöst und beim Erkalten als ein Netzwerk von feinen ziegelrothen Nadeln wieder abgeschieden.

Bei der Analyse wurde es nach der Formel  $C^{20}H^{12}O^9$  zusammengesetzt gefunden. Es enthält also 2 Atome Sauerstoff mehr, als das Purpurin, und 3 mehr als das Alizarin. Durch eine Sublimation verwandelt sich das Pseudopurpurin unter Zurücklassung von Kohle in Purpurin, und dasselbe ist auch, wie oben schon angeführt, der Fall beim Erhitzen mit Alkohol auf  $+ 180^{\circ}$  bis  $+ 200^{\circ}$ , hier natürlich ohne Abscheidung von Kohle, aber was in beiden Fällen sonst noch gebildet wird, scheint nicht untersucht worden zu seyn. — Das

*Purpurinhydrat* tritt als eine orangerothe krystallinische Masse

oder in tief orangerothern Blättchen auf. Es ist kaum in Benzol, aber leicht in Alkohol löslich, und von Ammoniakliquor wird es mit einer tief rothen, ins Orange zich ziehenden Farbe aufgelöst.

Bei der Analyse wurde es nach der Formel  $C^{20}H^{16}O^9$  zusammengesetzt gefunden, und Schützenberger betrachtet es als ein Hydrat von Purpurin =  $C^{20}H^{12}O^7 + 2H$ . Unter denselben Umständen, wie beim Pseudopurpurin, kann daraus Purpurin dargestellt werden. — Das

*Gelbe Pigment* endlich ist hellgelb, fast ganz unzersetzt sublimirbar, löslich sowohl in Benzin als auch in Alkohol, und kann daraus in hellgelben Krystallen erhalten werden. Bei der Analyse wurde es nach der Formel  $C^{20}H^{12}O^6$  zusammengesetzt gefunden, wonach es mit dem Alizarin isomerisch erscheint, und hat Schützenberger dieses gelbe Pigment auch durch Reduction sowohl des Purpurins, als auch des Pseudopurpurins und des Purpurinhydrats künstlich hervorgebracht, theils durch Erhitzen mit Phosphorjodür auf  $+ 180^\circ$ , und theils durch Auflösen in heisser Kalilauge, Versetzen der Lösung mit Zinnchlorür bis zur orangegelben Färbung, und Vermischen mit Salzsäure, welche dann das gelbe Pigment ausscheidet.

In Betreff einer darauf gefolgten Vertheidigungsarbeit von Bolley (Schweiz. Polyt. Zeitschrift XI, 112) kann ich hier nur auf dessen Abhandlung verweisen.

*Uncaria Gambir.* Veranlasst durch die Vermuthung, welche ich im Jahresberichte für 1864 S. 61, an die Mittheilung der Entdeckung von Moens und De Vrij, zufolge welcher alle in den Wäldern auf Java wachsenden Nauclea-Arten auch Chinovasäure (Naucleasäure) enthalten, dahin gehend knüpfte, dass man nun diese Säure auch in der bekanntlich aus den Blättern von *Uncaria Gambir* gewonnenen Catechusorte,

*Gutta Gambir* genannt, suchen müsse und vielleicht finden werde, hat der Letztere nach einer brieflichen Mittheilung die Blätter dieser *Uncaria*-Art speciell auf Chinovasäure untersucht und dieselbe auch wirklich darin gefunden. Inzwischen stellt De Vrij das Vorkommen der Chinovasäure in dem bekanntlich durch Auskochen der Blätter und Verdunsten des colorirten Auszugs gewonnenen Gambir doch noch und zwar aus dem Grunde in Frage, dass die Chinovasäure in Wasser unlöslich sey. Aber darum halte ich meine Vermuthung bis zu einer speciellen chemischen Untersuchung des Gambirs dennoch aus dem Grunde aufrecht, weil bekanntlich in wässrige Auszüge von Pflanzentheilen auch unlösliche Bestandtheile derselben durch Adhäsion und durch chemische Verbindung übergehen können.

#### Cinchoneae. Cinchoneen.

*Cinchona.* Die *Quinologie* hat in dem verflossenen Jahre wiederum eine, das Studium derselben für Deutsche sehr erleichternde

literarische Gabe empfangen, und zwar dadurch, dass der „Allgemeine Oesterreichische Apothekerverein“ in derselben rühmlichen Weise, wie von Weddell's Werke (Jahresb. für 1865 S. 41), eine wörtliche Uebersetzung des so wichtigen Werks von Delondre & Bouchardat (Jahresb. für 1854 S. 41 und für 1855 S. 19) über die Chinarinden veranstaltet und drucken gelassen hat, um es zunächst in einzelnen Bogen als Beilagen zu den einzelnen Nummern der „Zeitschrift des allgemeinen österreichischen Apothekervereins für das Jahr 1866“ den Abonnenten derselben unentgeltlich zu gewähren, und um es dann nach Vollendung in seiner Ganzheit im Buchhandel zur allgemeinen Disposition zu stellen mit dem Titel, unter welchem es bereits in der Literatur dieses Jahresberichts S. 2 sub No. 27 aufgeführt worden ist.

Dadurch ist nun dieses kostbare Werk zur speciellen Kenntnissnahme seines Inhalts, von dem ich in den citirten Jahresberichten das Wesentliche für Pharmacognosie mitgetheilt habe, einem Jeden leicht zugänglich gemacht, und wird das eben so originelle als rege Streben des Oesterreichischen Apothekervereins gewiss nicht verfehlen, mit dem gebührenden Dank gewürdigt zu werden, und auch die quinologischen Studien zu verallgemeinern. Eine ähnliche Verpflanzung hatte die Redaction der Oesterr. Zeitschrift auch mit dem im Jahresb. für 1862 S. 39 und für 1864 S. 61, besprochenen ausgezeichneten Werke von Howard schon für das Jahr 1866 projectirt, allein bis jetzt ist nichts davon erschienen.

Ueber den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse von den wahren

*Chinabäumen* hat Howard eine Abhandlung verfasst und in der Versammlung des internationalen botanischen Congresses vorgegetragen, aus welcher ein Auszug in dem „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 11—16“ mitgetheilt wird. Es war dabei nicht seine Absicht, eine botanische Diagnose der Cinchona-Arten zu liefern, auch nicht die Bestandtheile und die histologische und anatomische Beschaffenheit der Chinarinden darzustellen, sondern er hat nur im Allgemeinen die erfahrungsmässig vorliegenden Verschiedenheiten der Rinden je nach ihrer Abkunft von den Bäumen in verschiedenen Localitäten und der durch diese bedingten Spielarten hervorheben wollen. Ich muss jedoch hier auf diese interessante Arbeit hinweisen.

*Cultur der Chinabäume.* Darüber habe ich für das Jahr 1866 die folgenden Mittheilungen und Berichtigungen zu machen:

Auf *Java* hat man, zufolge einer brieflichen Mittheilung von Prof. De Vrij, die im vorigen Jahresberichte, S. 63, unter dem Namen „Telaga-Patengan“ aufgeführte und 1862 schon über 8000 Chinabäume beherbergende Pflanzung leider aus dem Grunde wieder verlassen müssen, weil an diesem zwar schönen, aber abgelegenen Orte keine freiwillige Arbeiter mehr zu bekommen gewesen waren. Nach dieser brieflichen Mittheilung ist ferner Junghuhn nicht, wie ich in demselben Jahresberichte, S. 63, nach darin er-

währnten Quellen berichtete, in Palembang (welche Stadt ausserdem Sumatra angehört), sondern in Lembang am Fusse des Vulkans Tankoeban prahoe auf Java vom Tode übereilt worden. Auch meldet mir Prof. De Vrij, dass auch er seinen Abschied verlangt und bereits mit Pension erhalten habe, so dass also auch er nicht wieder nach Java zurückkehren wird, um daselbst seine chemischen Forschungen über die Entwicklung der Chinabäume in den javanischen Plantagen an Ort und Stelle fortzusetzen.

Aus einer von De Vrij bekommenen Rinde der *Cinchona Calisaya* in den Plantagen auf Java hat Winckler (Buchn. N. Repert. XV, 437) 3 Proc. reines Chinin und nur sehr wenig Chinidin (Cinchonidin?) erhalten. Die Rinde enthielt ausserdem auch noch viel Chinasäure, aber nur wenig Chinovasäure.

In *Brasilien* scheinen die Ansichten von Martius (Jahresb. für 1863 S. 27) nicht unberücksichtigt geblieben zu seyn und in der That den Versuch einer Acclimatisation der Chinabäume hervorgerufen zu haben. Nach einer brieflichen Mittheilung des Dr. Peckolt in Cantagallo an Dittrich in Prag (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 386) hat wenigstens der Baron de Nova-Friburgo, ein bedeutender Plantagenbesitzer, auf Peckolt's Ersuchen Exemplare der *Cinchona Calisaya* auf dem Orgelgebirge (Serra dos Orgaos) in der Provinz Rio Janeiro angepflanzt, welche üppig vegetiren sollen.

An den *Neilgherries* in Ostindien hat Mac Ivor, wie ich im vorigen Jahresberichte, S. 67, mittheilte, ein Verfahren gefunden, wodurch die Rinde an den Chinabäumen verdickt und dadurch die Erzeugung der Chinabasen in derselben vergrössert werden kann. Die Erzielung einer solchen Verdickung besteht aber nicht darin, dass man aussen auf der Rinde der jungen Bäume eine Vegetation von lebenden Cryptogamen hervorzurufen sucht, wie meine Mittheilung leicht irrig auffassen lassen könnte, sondern darin, dass man die jungen Stämme ringsum mit Moos umgibt und dieses angemessen daran befestigt, und dass eine solche Behandlung nicht bloss eine Verdickung der Rinde, sondern zugleich auch eine auffallend vermehrte Bildung von Chinabasen in derselben zur Folge hat, ergibt sich aus einer brieflichen Mittheilung von Prof. De Vrij, wonach derselbe in einer, durch Markham aus der auf den Noddivattum bei Ootacamund in den Neilgherries angelegten Pflanzung erhaltenen Rindenprobe von der mit Moos behandelten und erst 2 1/2 Jahr alten *Cinchona succirubra* nicht weniger als 11 Procent (!) Chinabasen fand (vergl. nachher „Chinabasen“).

Bei *Darjeeling* im British Sikkim hat sich die Anzahl der Chinabäume, wie wir aus einem neuen Bericht von Anderson (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 520) ersehen, in den dortigen Plantagen seit dem 1. April 1863 (Jahresbericht für 1864 S. 68) bis zum 1. November 1865 von 2811 schon auf 108962 vermehrt und davon betrafen

<i>Cinchona succirubra</i>	43,134 Stück.
<i>Cinchona Calisaya</i>	142 „

<i>Cinchona micrantha</i>	4,264 Stück.
<i>Cinchona officinalis</i>	56,330 „
<i>Cinchona Pahudiana</i>	5,092 „

Die Vermehrung erfolgt also auch hier in eben so gesteigerten als wünschenswerthen Progressionen.

Auf *Ceylon* hat Markham (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 521) den Chinaplantagen an dem Hakgalla im Auftrage der Regierung einen recognoscirenden Besuch abgestattet und darüber verschiedene Nachrichten gegeben.

Die Localität für den Anbau ist nicht allein gut gewählt und der der natürlichen Heimath der Chinabäume ziemlich gleich, sondern es wird auch die Cultur von Twaites unter Beihülfe von Mac Nicol mit rühmlicher Geschicklichkeit geleitet, und ist Markham der Ansicht, dass die Chinabäume in Indien wenigstens eben so viel und selbst mehr Chinabasen in ihrer Rinde erzeugen werden, als in der natürlichen Heimath in Südamerika, ja selbst in der Weise, dass die Chinabäume, welche in derselben wenig geschätzt werden, in Indien sich so herausbilden sollen, um mit dem werthvollsten Chinabäumen der natürlichen Chinazone rivalisiren zu können. Es soll sich ferner bereits herausgestellt haben, dass nicht allein schon junge Schösslinge sehr viel Chinin erzeugt haben und dass die Behandlung der Stämme mit Moos (s. darüber im Vorhergehenden die Mittheilungen über die Plantagen auf den Neilgherries) die Erzeugung von Chinabasen sehr befördert, sondern dass man von den hierdurch verdickten Rinden selbst wiederholt an Chinabasen reiche Streifen abnehmen kann, ohne die Bäume in ihrer Vegetation zu beeinträchtigen, wenn nur die durch die Wegnahme der Streifen entstandenen Wunden gleich wieder mit Moos bedeckt werden. (Vergl. nachher „Chinabasen“).

Die ältesten, im August 1862 in Entfernungen von je 10 bis 12 Fuss von einander gepflanzten Chinabäume sind bereits 8 bis 12 Fuss hoch und etwa 6 Zoll über dem Boden 7 bis 13 Zoll im Umkreise, sehr verästet und von gesundem und kräftigem Ansehen. Sie blühen und bringen keimungsfähige Samen hervor. Seit der Errichtung dieser Plantage (1862) sind bereits über 1½ Millionen hoffnungsvolle Chinabäume darin erzielt worden, und ein lukratives Rentiren derselben kann nicht mehr in Zweifel gezogen werden, sondern die sichere Aussicht nur dazu anregen, die Plantage sehr sorgfältig zu bewirthschaften und immer weiter auszudehnen.

Die Rinde von den Chinabäumen dieser Plantage wird ihren Weg nach Indien, wo mehr Chinin als irgend anderswo gebraucht wird, und nach Europa nehmen. Die rothe China wird ungefähr den Preis bekommen, wie die Calisaya-China aus Bolivia, und selbst wenn der Preis noch um ¼ hinunter gehen sollte, so würde die Cultur doch noch rentiren.

In der Provinz Madras hat die Regierung auch schon Vorkehrungen zur Anlegung einer Chininfabrik getroffen, wodurch das Interesse für die Cultur der Chinabäume noch ganz besonders gehoben werden kann.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Aeusserungen von Markham über die Erzeugung von

*Chinabasen* in den Rinden der auf Ceylon und überhaupt in Indien acclimatisirten Chinabäume gründen sich auf die Resultate der Prüfungen, welche Howard (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 419) mit den Rinden ausgeführt hat, die ihm von M'Ivor in Ootacamund aus den Plantagen auf den Neilgherries von *Cinchona succirubra*, *C. Calisaya*, *C. micrantha* und *C. Condaminea* für die Untersuchung zugesandt worden waren. Die von denselben speciell aufgestellten Resultate stimmen eben so mit den Aeusserungen von Markham, als auch mit meinen bisher schon öfter gegebenen Nachrichten überein, in Folge welcher die Pflanzungen zu den besten Hoffnungen berechtigen, und halte ich es daher nicht mehr für erforderlich, die von Howard dieses Mal erhaltenen Resultate hier noch speciell vorzulegen. Aber bemerken will ich, dass Howard aus der Rinde von der *Cinchona succirubra* nicht bis zu 11 Procent Chinabasen erhalten hat, wie (S. 80) De Vrij im Vorhergehenden bekommen zu haben angibt, sondern nur etwa 8 Procente und zwar diese Menge ausserdem nur als schwefelsaure Salze.

*Sitz der Chinabasen.* Zufolge einer brieflichen Mittheilung von Prof. De Vrij hat derselbe die garben- oder sternförmig gruppirten Prismen in dem primären Parenchym der Chinarinden wirklich beobachtet, so dass dadurch die Angaben von Howard (Jahresh. für 1863 S. 28 und für 1865 S. 44) in so weit ihre völlige Bestätigung erhalten, dass sie wirklich darin existiren, aber De Vrij glaubt die Ansicht von Howard über die Natur der Krystalle, zufolge welcher sie als krystallisirte Salze der Chinovasäure mit Chinabasen angesehen werden sollen, aus dem Grunde in Frage stellen zu können, dass er chinovasaures Chinin darzustellen suchte, und dasselbe nur als eine amorphe und sehr unlösliche Masse zu erzielen vermochte. Ein entscheidender Gegenbeweiss liegt aber darin doch wohl noch nicht, indem wir bekanntlich viele Stoffe unter ungleichen Verhältnissen eben so wohl amorph als auch krystallisirt erhalten können. (Vergl. den Nachsatz zu „Chinoidinum chinovicum“ weiter unten in der Pharmacie). Ueber den Sitz der Chinabasen in den Chinarinden sowohl als auch über die

*Anatomischen Verhältnisse* der letzteren sind von Flückiger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866, S. 361—365 und 367—371) sehr gründliche Nachforschungen angestellt und deren interessanten Resultate mitgetheilt worden, welche zum richtigen Verständniss ein wörtliches Referat fordern:

„Die Chinarinden zeigen bekanntlich in Betreff ihres anatomischen Bau's im Vergleich mit vielen anderen Rinden nicht eben sehr auffallende Eigenthümlichkeiten. Zu ihrer Unterscheidung eignet sich abgesehen von den so häufig fehlenden Saftschläuchen (Milchsaftgefässen, Safttröhren) am besten die Bastbildung, indem sich hier eine Besonderheit der Cinchonon in der Weise ausprägt,

dass sich die verhältnissmässig nicht sehr langen Baströhren schon in frühester Jugend zu schliessen beginnen. Die Zellwand verdickt sich nämlich durch Ablagerungen auf der Innenseite fast immer so stark, dass die ursprüngliche Höhlung sehr beschränkt wird oder bleibt und in vielen Fällen so gut wie ganz schwindet. Diese Ablagerungen sind unter sich und mit der primären Wand so innig verbunden, dass ihre genauere Anordnung im einzelnen nicht mehr wahrzunehmen, sondern nur durch eine Schichtung angedeutet ist, die sowohl der Längsschnitt als der Querschnitt zur Anschauung bringt. Die prachtvollen Farben, welche diese verholzten Baströhren (Bastzellen, Bastfasern) im polarisirten Lichte annehmen, zeigen gleichfalls, dass in diesen Schichten der Zellstoff höchst bedeutenden Spannungen unterworfen ist.

Ähnliche Gebilde anderer Rinden sind entweder viel länger, dünner und biegsam, oder an den Enden nicht zugespitzt, oder aber noch mit ansehnlicher Höhlung versehen und daher nicht so starr, wie bei Chinabaströhren. Niemals verzweigen sich diese letzteren, während andere Baströhren, wie z. B. schon diejenigen der sogenannten falschen Chinarinden, sich theilen und oft netzartig in einander flechten.

Nachdem zuerst Weddell 1849 den Bau der Chinarinden kennen gelehrt hatte, drängte sich die Frage nach dem Sitze der Chinabasen auf, da man derselben durch unmittelbare mikroskopische Untersuchung in der unveränderten Rinde nicht ansichtig wird. Die flache *Calisaya*, früher unbestritten als die reichhaltigste Rinde angesehen, bot Weddell die zahlreichsten und am gleichmässigsten vertheilten Baströhren dar, weshalb er eine Beziehung derselben wenigstens zum Chiningehalt vermuthete. Er drückte diesen Zusammenhang anatomischer und chemischer Beschaffenheit jedoch sehr vorsichtig und mit mancherlei Vorbehalten aus, so dass es nicht möglich ist, seine bezüglichen Vorstellungen treu wieder zu geben, ohne weitläufiger zu werden, als hier zulässig und wünschenswerth ist. Es genüge zu erinnern, dass er sich das Cinchonin vorzüglich auf die Mittelrinde, das Chinin dagegen auf die Innenrinde beschränkt dachte. Das Letztere nehme jedoch mit der Zahl der Baströhren nur bis zu einem gewissen Punkte zu, meinte Weddell, und das günstigste sey eben das, welches die nach den damaligen Analysen chininreichste flache *Calisaya* darbietet, nämlich nahezu isolirte kurze Baströhren sehr gleichmässig und ziemlich zahlreich vertheilt im Parenchym des Bastes. Ausdrücklich verwirft er die Ansicht, dass die verholzten Baströhren selbst eine irgend erhebliche Menge von Chinabasen enthalten könnten. Einer der in chemischer und pharmacognostischer Hinsicht urtheilsfähigsten Chinakenner, Howard, theilt Weddell's Schlüsse in so weit, dass er ebenfalls nicht die Baströhren, sondern das Parenchym der Mittelrinde für den Träger der Chinabasen hält, und ich behalte mir vor, an einer anderen Stelle Howard's Meinung (Jahresb. für 1865 S. 44) zu erörtern, zu welcher ich mich, wenn auch nicht unbedingt bekenne.



Das vollkommenste Gegentheil lehrt Wigand (Jahresb. für 1862 S. 49), indem er auf eine Reihe von Versuchen den Satz gründet und diesen mit einer Bestimmtheit, wie kein anderer Pharmacognost, ausspricht: „die Chinabasen haben ihren Sitz in der Bast-schicht und zwar in den Bastfasern“, worin ein Wiederhall der Angabe von Schacht (dessen Anatomie und Physiologie der Gewächse. Berlin 1856. I, 400) liegt: „Ich halte es für wahrscheinlich, dass alle Chinabasen Producte der Bastzellen sind und dass auch Chinin und Cinchonin nur in den Bastzellen der Chinarinden vorkommen.“

Der erstere Satz in seiner Allgemeinheit bedarf keiner Widerlegung, wenden wir uns aber zu seiner Anwendung auf die Chinabasen.

Auf Umwegen, welche ich nicht betreten will, hatte Wigand ermittelt, dass jene Basen mit ziemlicher Kraft den Farbstoff der Cochenille anzuziehen und zurückzuhalten vermögen, ähnlich wie die Beizen der Färber. Da nun seinen Erfahrungen zufolge, denen ich nach Wiederholung der Versuche nicht viel Gewicht beilegen kann, gerade vorzugsweise die Baströhren und nicht das Parenchym in den Chinarinden befähigt sind, sich mit dem Farbstoff der Cochenille zu verbinden, so schloss er, dass eben jene Baströhren die Chinabasen enthalten müssten. Weddell's Argument, dass die Dicke ihrer Wände eine solche Annahme ausschliesse, verwirft Wigand kurzweg.

Wigand selbst bezeichnet seine Methode als eine ziemlich künstliche und findet es wünschenswerth, eine einfachere herbeizuziehen, wozu er auch einige Versuche gemacht. Zunächst fand er, dass beim Erhitzen von Querschnitten der Chinarinden die bekannte Grahe'sche Reaction sich an den Baströhren wahrnehmen lässt und ferner, dass es gelingt, zerstossene Rinden durch Sieben so zu trennen, dass ein an Baströhren vorzugsweise reicher und ein parenchymatischer Theil erzielt wird. Letzterer stellte sich nun als der entschieden an Chinabasen ärmere heraus. Aus dem Folgenden wird sich ergeben, dass ich mir erlauben muss, die Beweiskraft dieser beiden Argumente zu beanstanden. Ich vermisste nämlich darin den Nachweis, dass mikroskopisch untersucht wurde, ob denn in der That durch Sieben eine auch nur einigermaassen befriedigende Scheidung im angedeuteten Sinne erreicht worden sey und gestehe, dass ich eine solche nicht in genügender Weise zu Stande brachte. Bei der gewöhnlichen China Calisaya namentlich pflegt übrigens das Parenchym der Mittelrinde so gut wie ganz zu fehlen. Wigand scheint selbst nicht von dem Erfolg des Siebens befriedigt zu seyn, indem er sagt: „gelänge es das Parenchym vollständig von Baströhren zu befreien etc.“

Geht man davon aus, dass die Baströhren schwerer sind als das Parenchym, und nimmt man eine Rinde, welche ziemlich lange, zahlreiche aber möglichst vereinzelte Baströhren in einem mürben Parenchym enthält, so gelingt eine weit vollständigere Trennung durch Schlämmen. Ich wählte daher eine sehr brüchige

flache und unbedeckte Calisaya-Varietät, die *China boliviana*, die sich im Gegensatze zu der gewöhnlichen Calisaya auch besonders dadurch auszeichnet, dass sie noch einen guten Theil der Mittellrinde sammt grossen Saftschläuchen enthält. Kleine zerriebene Portionen dieser China wurden mit wenig kaltem Wasser angerührt, das lockere Parenchym weggespült, der Absatz aber noch einige Male gelinde zerrieben und gleich behandelt. Wird schliesslich noch etwas mit Loupe und Pincette nachgeholfen, so gewinnt man mit einiger Geduld Baströhren, worin das Mikroskop nur unerhebliche Reste des Parenchyms nachweist, ohne dass die ersteren beschädigt wären. Weniger rein zeigt sich das abgeschlammte Parenchym und es ist nicht ausführbar, dasselbe vollkommen von vereinzelter Baströhren zu befreien.

Die in Arbeit genommene *China boliviana* gab beim Erhitzen in der Glasröhre reichlich die rothen Dämpfe der Grahe'schen Probe (Jahresb. für 1862 S. 48), und an kalten angesäuerten Alkohol trat die Rinde eine ansehnliche Menge von Chinabasen ab. Die reinen Baströhren dagegen zeigen die Grahe'sche Reaction durchaus nicht und selbst heisser angesäuerter Weingeist entzieht ihnen keine Chinabasen, während das Parenchym nach beiden Richtungen sich der unveränderten Rinde gleich verhält. Dieselben Beobachtungen wurden auch an der *China flava fibrosa* von der *Cinchona lancifolia* gemacht.

Durch diese einfachen Fundamental-Versuche ist, wie ich denke, wenigstens erwiesen, dass die verholzten Baströhren nicht ausschliesslich und nicht vorherrschend Sitz der Chinabasen sind, sondern in weit höheren Grade jedenfalls das Parenchym. Gegen diese Beweisführung scheinen mir nur wenige Einwürfe möglich. Von Wigand's schon erwähnter Beobachtung, dass die Baströhren beim Erhitzen sich rötheten, darf deshalb abgesehen werden, weil er hierbei das Parenchym mit in Behandlung genommen hatte und die von demselben ausgehenden rothen Dämpfe sehr wohl die Baströhren färben konnten. Allein es lässt sich einwenden, dass die Grahe'sche Reaction nicht empfindlich genug sey, um hier ein Wort mitzusprechen. Nicht darum aber handelt es sich, den absoluten Mangel an Chinabasen in den Baströhren darzuthun, sondern vielmehr um den Beweis, dass vorzugsweise das Parenchym der Sitz derselben sey. Jedoch wurden auch in ersterer Beziehung einige Versuche ausgeführt, welche ergaben, dass allerdings z. B. im getrockneten Sägemehl durch die Grahe'sche Reaction unter 1 Proc. nicht mehr sicher erkannt werden kann. Weiter reicht aber die Empfindlichkeit der Methode bei den Chinarinden selbst, indem sie mit denselben noch positive Resultate angibt, wenn man z. B. die *China boliviana* mit dem 5fachen Gewicht Sägemehl vermischt hat. Da nun in den Baströhren durch die Grahe'sche Reaction keine Chinabasen mehr zu erkennen waren, wohl aber in dem Parenchym, so darf jedenfalls nicht mehr zugegeben werden, dass jene die Chinabasen hauptsächlich enthalten. Die Thatsache aber, dass ihnen auch durch Weingeist keine Chinabasen entzogen werden,

berechtigt viel weiter zu gehen. Wenn die Chinabasen im Parenchym enthalten sind, so wird es dennoch Niemand einfallen zu behaupten, dass die Baströhren ganz absolut davon entblösst seyen. Sollte dieses auch in der lebenden Pflanze der Fall seyn, so ist doch leicht ersichtlich, dass beim Trocknen der Rinden leicht Spuren der Chinabasen wenigstens mechanisch oder endosmotisch von den Baströhren aufgenommen werden können. In der That zeigten meine Baströhren, worin sich durch die gewöhnlichen Reactionen kein Chinin auffinden liess, doch noch geringe Spuren, welche sich durch die Fluorescenz eben noch erkennen liessen. Was das aber heisst, geringe Spuren Chinin auf optischem Wege nachzuweisen, leuchtet ein, wenn man sich erinnert, dass Hunderttausendstel eines Milligrammes sich in dieser Weise noch verrathen. Kaum bedarf es der Erwähnung, dass das mit Schwefelsäure erhaltene Filtrat von Parenchym sehr deutlich fluorescirte.

Ein ernsterer Tadel könnte die Art der Beschaffung meiner Baströhren treffen: es bedarf keines Beweises, dass selbst kaltes Wasser, wenn auch in geringster Menge angewendet, aus der China ein wenig von den Chinabasen aufnimmt. Allein bei der Vorsicht, dasselbe nur während kürzester Zeit einwirken zu lassen, kann dieser Umstand unmöglich ins Gewicht fallen. Zudem ist gar nicht denkbar, dass etwa die Baströhren zuerst und so gut wie vollständig ihre Chinabasen abgäben und hernach erst das Parenchym an die Reihe käme, sondern weit eher das Gegentheil. Aber auch zugegeben, dass aus den Baströhren und aus dem parenchymatischen Theile der Rinde beim Schlämmen verhältnissmässig gleiche Mengen der Chinabasen fortgeführt würden, so ändert dieser Verlust nichts und erschüttert nicht die Begründung des Satzes, dass das Parenchym der Hauptsitz der Chinabasen ist.

Mit diesen Nachweisen muss auch die Annahme fallen, dass specifisch schwere Chinarinden reichhaltiger seyen als leichtere, oder es ist doch eine derartige Erscheinung nicht direct auf die grössere Anzahl der Baströhren zurückzuführen. Der Factor, welcher das specifische Gewicht einer Rinde bedingen, sind offenbar zu viele, als dass eine so einfache Beziehung zum chemischen Gehalte möglich erscheint. Sehen wir z. B. dass das specif. Gewicht der Kartoffelstärke nur allein durch den Austritt der 17 Proc. hygroscopischen Wassers von 1,5 auf 1,63 steigt, bedenken wir ferner den so sehr wechselnden Gehalt an Stärke und oxalsauren Kalk in den Chinarinden, die verschiedene Ausbildung der einzelnen Gewebeformen, so darf im specif. Gewichte wohl kaum ein Anhaltspunkt erwartet werden. Ich habe mich darauf beschränkt, doch wenigstens das specif. Gewicht der Baströhren und der gesamten Rinde (*China boliviana*) zu ermitteln. Lufttrocken in Petroleum gewogen, ergab es sich für sorgfältigst ausgesuchte Baströhren = 1,555 und für die unveränderte Rinde nach Beseitigung der Luftblasen = 1,34.

Wie sich die Baströhren nicht als Sammler der Chinabasen herausstellen, eben so wenig finden sich in ihnen Mineralstoffe an-

gehäuft, denn 0,266 Grammen davon gaben eine zwar sichtbare, aber nicht wägbare Menge von Asche, deren Quantität sich daher auf einige Promille beschränkt.

Die Baströhren treten in den Chinarinden schon frühe fertig gebildet auf. Die zartesten nach dem Aufweichen nur 1 Millimeter dicken Rinden der *Cinchona Calisaya* und *C. succirubra* z. B., welche ich mir aus Java durch die Güte des Prof. Oudemans verschaffen konnte, gewähren keinen Aufschluss über die Entstehung der schon sehr stark entwickelten Baströhren.

Denkt man sich dieselben, von ihrer Stellung abgesehen, zu annähernd cubischen oder länglich eiförmigen bis kugehigen Formen verkürzt, so fallen sie mit den im gesammten phanerogamischen Pflanzenreiche so sehr verbreiteten *Steinzellen* oder Sternzellen zusammen, und in der That fehlt es nicht an Uebergängen. Die Wurzelrinde von *Dictamnus Fraxinella* oder von *Punica Granatum* enthält dergleichen Fasern, welche mit den Baströhren der Chinarinden vergleichbar sind. Ueber die eigentlichen Steinzellen, wie sie in ausgezeichneter Weise die Concretionen der Birnen, so wie die Steinschalen des Steinobstes bilden, hat Erdmann sehr werthvolle Aufschlüsse gegeben (vgl. S. 18 dieses Berichts).

Die wohl berechnete Vermuthung Erdmann's, dass die Glycodrupose in der Natur weit verbreitet seyn müsse, legte die Frage nahe, ob nicht gerade die ausgezeichneten Baströhren der Chinarinden sich als solche erweisen dürften. Dass sie in Kupferoxyd-Ammoniak nicht löslich, daher von gewöhnlicher Cellulose verschieden seyen, hatte bereits Cramer (*Journ. für pract. Chemie* LXXIII, 7) nachgewiesen. Werden sie jedoch nach Erdmann's Vorschrift mit Salzsäure gekocht, so tritt dieselbe Spaltung ein, wie bei den Birnconcretionen. Um mit den Baströhren der Chinarinden reine Resultate zu erhalten, wird ihnen zuvor durch verdünntes Ammoniak der Farbstoff entzogen, worauf sie nach dem Abwaschen mit schwacher Essigsäure nur noch bräunlich gelblich aussehen und durch Kochen mit Salzsäure unbedeutend gelb gefärbt werden. Die saure Lösung wird verdünnt, mit Bleiweiss eingedampft, der Rückstand mit wenig warmem Weingeist aufgenommen und das doppelte Volum Aether zugesetzt. Nach kurzer Zeit lässt sich dann die klare Flüssigkeit von einem hellbräunlichen Syrup abgiessen, welcher die Reactionen des Zuckers zeigt. Aus alkalischem Kupfertriatrat reducirt derselbe in der Kälte kaum Kupferoxydul, wohl aber sofort und reichlich bei der gelindesten Erwärmung. Auch wird Wismuthoxyd in alkalischer Lösung geschwärzt, wenn man es mit dem Syrup kocht. Zum Krystallisiren war der Zucker nicht zu bringen.

Während aber Erdmann aus der die Birnconcretionen betreffenden Glycodrupose 50,54 Proc. ungelöster Drupose bekam, erhielt ich von diesem Körper aus den Baströhren der Chinarinden 74,98 bis 75,97 Procent, woraus der merkwürdige Umstand folgt, dass aus denselben nur halb soviel Zucker austritt, wie aus den Birnconcretionen, ungeachtet ich bei dem zweiten Versuche nicht allein

eine stärkere Salzsäure sondern diese auch längere Zeit auf die Baströhren hatte einwirken lassen. Mikroskopisch boten die mit Salzsäure gekochten Baströhren selbst im polarisirten Lichte keine bedeutende Veränderung dar, nur fällt ihre Schichtung mehr in die Augen, aber etwaige durch den Austritt des Zuckers entstandene Lücken sind nicht sichtbar. Kupferoxyd - Ammoniak löst auch jetzt die Baströhren nicht auf, bleiben sie aber darin längere Zeit liegen, so erfolgt doch allmählig ein auffallender Angriff. Die Baströhren werden nämlich so aufgedreht, dass sie genau das Bild eines Taues darbieten, welches in einem seiner Anlage entgegen gesetzten Sinne durch Drehung aufgelockert wird. Nicht einzelne Fäserchen, sondern gleichsam grobe Flechten der Baströhren werden so bloß gelegt. Die mit Salzsäure gespaltenen Baströhren färben sich durch Jod nach vorgängiger Befeuchtung mit concentrirter Schwefelsäure nur braun, nicht blau.

Werden unveränderte oder mit Salzsäure behandelte Baströhren mit mässig starker Salpetersäure digerirt, so nehmen sie nach dem Auswaschen durch Jod in eben angedeuteter Weise die schönste blaue Färbung an, und lösen sich auch in Kupferoxyd-Ammoniak. Sie sind also durch die Salpetersäure in Cellulose übergegangen. Andere energische Oxydationsmittel bewirken dieselbe Umwandlung.

Begreiflich stimmt aber auch hier das Resultat nur qualitativ mit dem bei den Birnconcretionen beobachteten. Während nämlich diese letzteren mit der Salpetersäure sowohl direct als nach der Spaltung mit Salzsäure 28 Proc. der ursprünglichen Substanz an Zellstoff hinterliessen, erhielt ich von den Baströhren 81,7 und nach ihrer Spaltung mit Salzsäure (also aus der abgespaltenen Drupose) 70,1 Procent Zellstoff. Die letztere Zahl ergibt auf ursprüngliche Baströhren bezogen 52,5 Proc. derselben an Cellulose, also nahezu das Doppelte von der der Birnconcretionen.

Jedenfalls ist demnach die Verholzung der Chinabaströhren viel weiter vorgeschritten als in den Steinzellen. Sonderbarerweise scheinen erstere durch directe Oxydation noch mehr Cellulose zu liefern; es müsste daher ein Theil der ursprünglichen Substanz, welcher mit Salpetersäure die Cellulose giebt, durch Salzsäure ausgeschieden werden, wenn nicht etwa in dem ersten Versuche die Oxydation unvollständig durchgeführt worden war.

Wird die salpetersaure Lösung von den Baströhren abgegossen und verdunstet, so schießt daraus Oxalsäure in Krystallen an, während andere nicht näher untersuchte gelbe und bitter schmeckende Producte sich ausscheiden.

Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Cellulose fällt aus der Auflösung in Kupferoxyd-Ammoniak durch Säuren flockig-gallertartig nieder, und höchst lehrreich ist es, die Art und Weise zu verfolgen, wie verdünnte Kupferoxyd-Ammoniaklösung auf die mit Salpetersäure gekochten Baströhren einwirkt. Obwohl die Säure, wie oben gezeigt, gegen 20 Procent daraus weggeführt, so ist doch auch jetzt noch unter einem Mikroscope nur eine Auflockerung der in ihrer Folge nicht gestörten Schichten wahrnehmbar,

zuletzt auch eine Entfärbung bis zum blassen Gelb. Wie schon erwähnt, bewirkt Kupferoxyd-Ammoniak eine spirallige Aufdrehung, aber keine Lösung der mit Salzsäure behandelten Baströhren. Diesen spiralligen Bau legt nun die Kupferoxyd-Ammoniaklösung aufs Deutlichste dar, wenn sie langsam die mit Salpetersäure behandelten Baströhren angreift. Hier erfolgt jetzt eine völlige Abtragung der Schichten, zugleich aber treten die regelmässigsten und feinsten Kreise und Schraubenlinien auf, so dass man glauben könnte, ein Spiralgefäss vor sich zu haben. Erst nach der Einwirkung so energischer Agentien wird also klar, was schon die jüngsten Baströhren nicht mehr verrathen, dass nämlich die Ablagerung der Verdickungsgeschichten auch hier nach demselben Gesetze vor sich geht, wie in den eigentlichen Gefässen, aber dasselbe sehr bald nicht mehr erkennen lässt, wenn nicht mehr der Einblick in diesen so äusserst dichten Aufbau durch jene Reagentien ermöglicht wird. Bei solcher Behandlung müsste es sich auch zeigen, dass diese Chinabaströhren aus einzelnen kürzeren Zellen zusammengesetzt sind, wenn das der Fall wäre. Nichts deutet aber darauf hin, dass sie etwas anderes sind, als einfache Zellengebilde.

In der Absicht, grössere Mengen des oben erwähnten Zuckers aus den Baströhren der China zu gewinnen, überzeugte ich mich auch von der Richtigkeit der Angaben von Reichardt (Jahresb. für 1855 S. 41) und von Reichel (Jahresb. für 1856 S. 31), dass nämlich in den Chinarinden schon fertig gebildeter Zucker vorhanden sey. 7 Gramm der China boliviana wurden mit heissem Alkohol und darauf mit Wasser erschöpft, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff von Blei befreit und filtrirt. In dieser Flüssigkeit trat nach dem Neutralisiren mit Kali auf Zusatz von alkalischem Kupfertartrat eine geringe Ausscheidung von Kupferoxydul ein. Bei Weitem reichlicher fiel dieselbe jedoch aus, als der Rückstand jener 7 Gramm Rinde mit Salzsäure gekocht und die Lösung wie oben angegeben behandelt wurde.

Nach Vollendung dieser Arbeit fand Flückiger in den beiden Werken von Hofmeister (die Lehre von der Pflanzenzelle; S. 203) und von Sachs (Experimental-Physiologie der Pflanzen; S. 127) die Angaben, dass auch schon Nägeli die Structur-Verhältnisse der Baströhren in den Chinarinden studirt und darüber das Folgende angegeben habe:

„Die Bastzellen der Chinarinden lassen eine wenig starke schraubenlinige Streifung der äusseren Membranschichten, eine weit steilere, jener oft gegenwändige der inneren Schichten erst nach stärkerem Aufquellen in Schwefelsäure völlig deutlich erkennen. Bisweilen zeigt sich eine schwächer ausgeprägte, jene Streifensysteme kreuzende Streifung in den nämlichen Lamellen. Auch Ringstreifen kommen vor, sowohl solche gleicher Neigung als gekreuzte.“

Diese Angaben deuten also darauf hin, was Flückiger im

Vorhergehenden eben so gründlich als klar vor Augen gelegt hat, ohne durch dieselben dazu geführt worden zu seyn, welche Bemerkung Flückiger übrigens nicht daran knüpft, sondern blos noch dazu bemerkt, dass man in dem Werke von Hofmeister, S. 165, auch lese: „dass die Enden der Bastzellen in Chinarinden nicht selten verzweigt seyen“, und daran knüpft Flückiger die folgende Bemerkung:

„Mag diese Angabe von dem so äusserst bewährten Beobachter Hofmeister selbst oder von einem anderen Botaniker ausgehen, so muss ihr doch widersprochen werden. Ich habe wenigstens in echten Chinarinden nur höchst selten da und dort einmal eine Andeutung davon gesehen, dass mitunter eine solche Bastzelle oder Baströhre den Ansatz eines Doppelendes tragen kann, niemals aber eine eigentliche Verzweigung aufgefunden.“

Meiner Ansicht nach hat Flückiger im Vorstehenden 2 eben so wichtige als schwierig zu enträthselnde Tagesfragen in der Quinologie in gründlicher und meisterhafter Weise zum Abschluss gebracht, und habe ich daher auch die Motivirung dieser Resultate ganz ausführlich vorlegen zu müssen geglaubt.

Zunächst folgt nämlich daraus ganz klar, dass die Chinabasen der Chinarinden in den Bastzellen derselben weder erzeugt noch niedergelegt werden, sondern dass beides in dem Parenchym der Rinde stattfindet, wie solches auch schon Weddell vermuthet hatte und dann von Howard weiter zu beweisen gesucht wurde.

Eine Chinarinde, worin die Anzahl der Bastzellen eine sehr grosse ist, wird daher nur deshalb viel Chinabasen enthalten können, weil dieselbe ein ihr entsprechendes Alter der Chinabäume ausweist, indem sich mit demselben also gleichzeitig Quantität der Basen und Anzahl der Bastzellen neben einander vermehren, wie solches längst bekannt ist.

Dann haben wir daraus eine offenbar unerwartete Aufklärung über die organologische und chemische Constitution der Baströhren in Chinarinden erhalten, dahin gehend, dass sie aus einer eigenthümlichen Glycodrupose bestehen.

*Neue amorphe Chinabase.* Im Jahresberichte für 1864 S. 71 und 72, habe ich angegeben, wie De Vrij sich zu der Annahme berechtigt glaubte, dass in Rücksicht auf natürliches Vorkommen nur erst die 4 Chinabasen *Chinin*,  $\beta$  *Chinin*, *Cinchonin* und  $\beta$  *Cinchonin* als sicher nachgewiesen betrachtet werden könnten, dass er aber bei seinen zahlreichen Analysen von Chinarinden auf Java noch einer fünften unkrystallisirbaren und unkrystallisirbare Salze liefernden Chinabase auf die Spur gekommen sey, dieselbe aber niemals in einer für eine genauere Erforschung hinreichenden Menge erhalten habe. Jetzt (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie 4 Ser. II, 36) giebt er darüber an, dass er sie in allen von ihm untersuchten, sowohl südamerikanischen als javanischen Chinarinden, aber immer nur in geringer Menge gefunden habe, sie also einen vielleicht allen wahren Chinarinden angehörigen Bestandtheil betreffe, und die er daher in dem sogenannten Chinoidin in

der Vermuthung aufzusuchen veranlasst worden sey, dass sie sich darin wohl zu grösseren Mengen angehäuft haben könne, und dass er sie auch darin gefunden hat, sie aber für eine genauere Untersuchung noch nicht völlig zu isoliren vermochte, werde ich in der Pharmacie im Artikel „Chinoidinum purum“ specieller angeben.

Dann beschäftigt sich De Vrij noch mit den beiden Fragen: ob die neue amorphe Base nicht das Chinicin von Pasteur (Jahresb. für 1853 S. 111) betreffen könne, und ob sie in den Chinarinden natürlich vorkomme oder erst bei der Behandlung der Chinarinden entweder durch den Einfluss von Reagentien, namentlich Säuren, oder durch den Einfluss der Sonne (Jahresb. für 1853 S. 115) beim Trocknen der Rinden aus einer der natürlichen Chinabasen gebildet werde? Ueber die erstere Frage spricht sich De Vrij nicht bestimmt aus, aber aus seiner Rede scheint zu folgen, dass er die neue Base noch nicht mit dem ebenfalls amorphen Chinicin als identisch betrachtet, indem er sich wegen der zweiten Frage für das natürliche Vorkommen in den Chinarinden entscheidet, und zwar weil er sie in allen Rinden fand, selbst wenn er dieselben mit keiner anderen Säure als Essigsäure behandelte und wenn er dieselben im Dunkeln getrocknet hatte, und er bedauert dabei nur, dass er auf Java nicht auf den Gedanken gekommen sey, auch noch die frische und ungetrocknete Rinde darauf zu untersuchen.

Dagegen könnte wohl aus Pasteur's Angaben (Jahresb. für 1853 S. 111) gefolgert werden, dass die neue Base vielleicht ein Gemisch von Chinicin und Cinchonin betreffe, wenn diese beiden anomalen Modificationen von Chinin und Cinchonin in den Rinden auch nicht durch den Einfluss der Sonne, sondern natürlich erzeugt werden, wobei ich daran erinnere, dass Pasteur sie zuerst künstlich aus Chinin und Cinchonin durch eine vorsichtige Behandlung mit Schwefelsäure in gelinder Wärme erzielte und sie erst dann in angeblich an der Sonne getrockneten Chinarinden fand!

*Trennung der Chinabasen.* Für die Bestimmung des Werths der Chinarinden dürfte eine ganz scharfe Scheidung und Wägung der Chinabasen wohl nicht erforderlich seyn, sondern eine Theilung derselben mit Aether genügen, zumal wenn man dann noch bestimmt, wie viel das Chinin von den darin löslichen Basen beträgt, ob also auch viel Chinidin ( $\beta$  Chinin) und Cinchonidin ( $\beta$  Cinchonin) zugegen ist.

Für eine scharfe Trennung der Chinabasen hatte Mann (Jahresb. für 1863 S. 144) ein Verfahren angegeben, welches darin besteht, dass man aus dem Gemisch der schwefelsauren Salze das  $\beta$  Chinin mit einer Lösung von Seignettensalz und darauf das  $\beta$  Cinchonin mit einer Lösung von Glaubersalz ausziehen und dabei das Chinin zurückbehalten soll.

Diese Angabe ist nun von Van der Burg (Zeitschrift der Chemie 2 Ser. II, 435) geprüft worden, und hat Derselbe gefunden, dass die Löslichkeit jener 3 Salze in einer Lösung von Seignettensalz und von Glaubersalz ungefähr dieselbe ist, wie in reinem Wasser, dass also die Trennung dadurch ganz illusorisch erscheint



und eine eben so ungenaue Beobachtung als unerklärliche Oberflächlichkeit voraussetzt.

*Diagnose der Chinarinden.* An die schöne, im Jahresberichte für 1864 S. 69, nachgewiesene, die Diagnose der Chinarinden betreffende Arbeit von Phöbus hat derselbe eine sehr wichtige Fortsetzung angereihet. Während nämlich in jenem Werke die Chinarinden von Delondre und Bouchardat den Gegenstand einer mikroskopischen Bearbeitung bildeten, folgen in dieser neuen Arbeit die übrigen Chinarinden in der Giessener Sammlung, welche von verschiedenen Quinologen, namentlich aber von Howard herühren, und bei denen grössentheils, namentlich von dem Letzteren, auch der botanische Ursprung der Rinden angegeben worden ist, was den Resultaten bei diesen Chinarinden natürlich nur einen ungleich höheren Werth verleiht.

Der Herr Geh.-Med.-Rath Phöbus hat mir freundlichst einen Separat-Abdruck von dieser 20 Seiten langen Abhandlung zugesandt, und ersehe ich, dass sie im 16. Bande der „Vierteljahresschrift für Pharmacie von Wittstein, S. 10 bis 29“ erschienen ist, mithin dem folgenden Jahr 1867 angehört, in Folge dessen ich ein speciellcs Referat darüber dem nächsten Jahresberichte vorbehalten muss, um so mehr, da sie keinen kürzeren Auszug gestattet, und dieser Jahresbericht schon einen reichlich grossen Umfang erreicht hat. Vielleicht findet aber wohl Wittstein Veranlassung, die Abhandlung durch einen Abdruck für den Buchhandel einem Jeden zugänglich zu machen.

Bemerken will ich daraus nur, dass bei Howard & Sons in Stratford near London eine Sammlung von 60 Chinarinden käuflich zu haben ist, und daher Jeder von diesen authentischen Rinden selbst eine genaue Kenntniss nehmen kann.

*Bestimmung des Werths der Chinarinden* oder des Gehalts an Chinabasen in denselben. Von den dazu vorgeschlagenen Methoden hat Van der Burg (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 435) die von De Vrij (Jahresb. für 1864 S. 70) und die von Rabbourdin (Jahresb. für 1851 S. 50 und für 1865 S. 46) einer experimentellen Prüfung unterzogen, in Folge welcher sie eine unerwartet ungünstige Beurtheilung erfahren:

Die von De Vrij soll keine genauen Resultate gewähren, weil sich die Chinabasen aus einer Mischung derselben mit Kalkhydrat durch Alkohol nur schwer ausziehen lassen, weil ferner etwas Kalk mit in die Lösung gelangt, der dann später als Cinchonin mit in Rechnung kommt, und endlich weil die von ihm angegebene Trennung der Basen unbefriedigende Resultate giebt, die weder absoluten noch relativen wissenschaftlichen Werth besitzen, indem sie je nach der Zusammensetzung der Chinarinden auch relativ ganz verschieden seyn werden.

Die von Rabbourdin gewährt ein noch ungünstigeres Resultat, weil das Ausziehen der Rinden mit 4procentiger Salzsäure noch weit unvollständiger erfolgt, als nach De Vrij's Verfahren.

Van der Burg empfiehlt daher das folgende aus beider Methoden compensirte und verbesserte Verfahren:

Die zerkleinerte Rinde wird mit  $\frac{1}{4}$  ihres Gewichts trocknen Kalkhydrats vermischt, die Mischung so oft wiederholt mit Alkohol ausgekocht, bis eine neue Abkochung beim Verdunsten keine Chinabasen mehr zurücklässt. Die vermischten und filtrirten Abkochungen werden verdunstet, der Rückstand in Essigsäure gelöst, die filtrirte Lösung mit Natronlauge gefällt, der Niederschlag gewaschen, in Salzsäure gelöst, die Abscheidung der Farbstoffe durch fractionirtes Füllen mit Ammoniak bewirkt, die gefällten Chinabasen in Alkohol gelöst, die Lösung auf einem tarirten Uhrglase verdunstet und gewogen. Da Chinidin und noch mehr das Chinin nicht unwesentlich in Wasser löslich sind, so ist es zweckmässig, die Waschwasser von dem Natron-Niederschlage (nicht auch die davon abfiltrirte Lauge?) mit Aether zu schütteln und die Aetherauszüge zu verdunsten und den Rückstand mit in Rechnung zu bringen.

Allerdings wird man in dieser Art immerhin den Gehalt an Chinabasen in Summa bestimmen können, aber damit jedenfalls noch nicht den Werth der Rinde, indem es hierzu doch ganz und gar darauf ankommt, wie viel das Chinin davon beträgt.

Mir scheint das Verfahren von Claus (Jahresber. für 1863 S. 30) so vortrefflich zu sein, dass ich hier daran erinnern zu sollen glaube. (Vergl. den vorhergehenden Artikel „Trennung der Chinabasen“ auf S. 91).

*China de Cuenca.* Von dieser selten allein in den Handel kommenden und nur zuweilen einmal sehr unvollkommen besprochenen China (Jahresb. für 1858 S. 53 und für 1862 S. 41 und 43) hat Fischer (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 181) eine durch Leybold in St. Jago de Chile an Wittstein gesandte, 8960 Gran betragende Portion in dünneren und dickeren, bis 1,5 Fuss langen und der China *loxa vera* ähnlich aussehenden Röhrenstücken erhalten, und diese Gelegenheit benutzt, damit sowohl den Ursprung als auch den Werth derselben zu erforschen. Eine speciellere pharmacognostische Beschreibung davon ist nicht hinzugefügt worden.

Der *Ursprung* dieser China wurde dadurch erkannt, dass er geeignete Schnitte davon unter einem Mikroskop betrachtete und das Gesichtsfeld mit den Abbildungen in Berg's Werke (Jahresb. für 1865 S. 42) verglich, wobei er bald zu dem Resultat gelangte, dass sie die Rinde von der *Cinchona macrocalix* Pav. (Weddell's *Cinchona Condaminea* Lamb.  $\beta$ ) Candollii) betrifft. Diese Ableitung stimmt mit den Angaben von Karsten überein (Jahresb. für 1858 S. 53), aber unbestimmt mit denen von Howard (daselbst für 1862 S. 41).

Den *Werth* dieser China ermittelte Fischer durch Bestimmung ihres Gehalts an Chinabasen, von denen er darin 0,59 Procent Chinin und 1,79 Proc. Cinchonin fand. Nach der mitgetheilten

Untersuchungs- und Prüfungsweise kann dieser Gehalt wohl als zeitgemäss erwiesen angesehen, daher die untersuchte Rinde nur mit Fug den guten und als *China fusca* der Aerzte anwendbaren Zweigrinden zugezählt werden. Inzwischen hat Howard in der Zweigrinde von *Cinchona macrocalix* neben viel Cinchonin wenig Cinchonidin und nur Spuren von Chinin gefunden, und fragen wir also: worin hat dieses abweichende Resultat seinen Grund?

*China de Pitayo rubra.* Im Jahresberichte für 1864 S. 78, habe ich mitgetheilt, wie Howard die Chinarinde, welche Prof. De Vrij für die Wurzelrinde von der *Cinchona lancifolia* ausgegeben und in welcher Derselbe 8,66 Proc. Chinabasen gefunden hatte, entschieden als die *China de Pitayo rubra* von der *Cinchona pitayensis* betrachten zu müssen glaubte. Zufolge einer brieflichen Mittheilung von Prof. De Vrij hat Howard darin ein ganz richtiges Urtheil gefällt, und ist der Irrthum nur dadurch herbeigeführt, dass De Vrij die Rinde von Delondre unter der Bezeichnung „Ecorce du col de la racine de Quinquina pitayo“ erhalten hatte.

#### Umbelliferae. Umbelliferen.

*Umbelliferon* =  $C^{12}H^{80}O^4$ . Ueber diesen interessanten Körper, der bekanntlich (Jahresber. für 1861 S. 46 und 51) neben einem blauen ölartigen Körper bei der trocknen Destillation der Harze von vielleicht allen Umbelliferen, namentlich aber bei der des Galbanumharzes auftritt, haben Hlasiwetz & Grabowsky (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 395) verschiedene Erfahrungen gemacht und mitgetheilt:

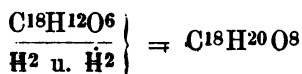
Das Umbelliferon soll aus dem Galbanumharze in um so grösserer Menge erzeugt und erhalten werden, je rascher und stärker man das Harz gleich von vorn herein erhitzt, natürlich aber nicht bis zu einer anderweitigen radicalen Zerstörung.

Wird dieses Umbelliferon mit seiner 3fachen Gewichtsmenge festen Kalihydrats so lange zusammengeschmolzen, bis eine starke Entwicklung von Wasserstoff eintritt und eine Probe der Masse in Wasser gelöst nicht mehr durch Schwefelsäure getrübt wird, so enthält die Masse, als aus dem Umbelliferon entstanden, nur Kohlensäure und eine grosse Menge *Resorcin* =  $C^{12}H^{12}O^4$ , welches also aus dem Umbelliferon auf dem ersten Blick durch Aufnahme von 2H entstanden zu seyn scheint; aber da die daneben entstehende Kohlensäure offenbar einen Oxydationsprocess voraussetzt, so behandelten Hl. & Gr. zur Aufklärung das Umbelliferon in einer mit etwas Natron alkalisch gemachten Lösung in Wasser mit Natriumamalgam (welches bekanntlich aus Wasser Wasserstoff entwickelt und diesen im nascirenden Zustande organischen Körpern assimiliren kann — Jahresb. für 1862 S. 170). Statt nun aber dadurch das Resorcin zu bekommen, fanden sie in der Flüssigkeit eine neue Säure gebildet, welche sie

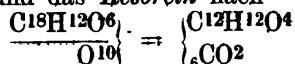
*Umbellsäure* nennen, und welche sie nach der Formel  $C^{18}H^{20}O^8$  oder  $H + C^{18}H^{18}O^7$  zusammengesetzt fanden.

Diese Säure schießt aus ihrer Lösung in Wasser in farblosen, gut ausgebildeten körnigen Krystallen und Krystallkrusten an, schmeckt und reagirt sauer, löst sich etwas schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether, zersetzt kohlensaure Salze, und giebt ebenfalls Resorcin beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat; ihre Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt, aber durch Metallsalzlösungen nicht gefällt. Sie bildet mit Basen Salze, wovon Hl. & Gr. die mit Baryt =  $Ba + C^{18}H^{18}O^7$  und mit Kalk =  $Ca + C^{18}H^{18}O^7$  dargestellt haben.

Aus diesem Resultat ziehen nun Hl. & Gr. den Schluss, dass das Umbelliferon ein halb mal so grosses Atomgewicht haben und daher durch die Formel  $C^{18}H^{12}O^6$  ausgedrückt werden müsse, womit dann die Verwandlung desselben in Resorcin und in diese Umbellsäure sich ganz einfach erklären liesse. Die *Umbellsäure* entsteht dann nach



ganz einfach durch Aufnahme von 2 Aequivalenten Wasserstoff und 2 Atomen Wasser, und das *Resorcin* nach



noch einfacher durch Oxydation mit 10 Atomen Sauerstoff zu Resorcin und Kohlensäure.

Demnach würde das von Mössmer (Jahresb. für 1861 S. 46) dargestellte *Brom-Umbelliferon* mit der Formel  $C^{18}H^6Br^3O^6$  ausgedrückt werden müssen.

Daraus würde ferner auch folgen, dass das Umbelliferon (Jahresb. für 1864 S. 80) mit dem lange bekannten

*Chinon* =  $C^{12}H^8O^4$  nicht isomerisch, sondern polymerisch ist, und hat auch Schoonbrodt (Jahresb. für 1863 S. 30) mit Kalihydrat daraus einen ganz anderen Körper erhalten.

*Scorodosma foetidum*. In dem *Stinkasant* haben Hlasiwetz und Barth (Journ. für practische Chemie XCVIII, 158) eine neue Säure gefunden, die sie

*Ferulasäure* nennen und welche sie nach der Formel  $C^{20}H^{20}O^8$  zusammengesetzt fanden. Sie wird auf folgende Weise daraus erhalten:

Der Stinkasant wird in Alkohol gelöst, die filtrirte Lösung mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol gefällt, der entstandene hellgelbe Niederschlag abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen, zwischen Leinwand gepresst, zerrieben, nochmals mit Alkohol ausgewaschen, ausgepresst, mit Wasser angerührt, erwärmt, durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, das schwefelsaure Bleioxyd abfiltrirt und zum Krystallisiren verdunstet, wobei die neue Säure noch unrein und schwach nach Vanille riechend erhalten wird,

jedoch dann rein, wenn man sie zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser umkrystallisirt.

Die neue Säure bildet leicht und schön ganz farblose, lange, spröde, irisirende, vierseitige Nadeln des rhombischen Systems, ist geschmacklos, reagirt bestimmt sauer, löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether, kaum in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, sehr leicht und mit gelber Farbe in Alkalien. Die Lösung in Wasser wird durch Bleizucker gelb und flockig, durch Eisenchlorid dunkel gelbbraun gefällt. Die Lösung in Ammoniakliquor gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen eigelben Niederschlag, der an der Luft bald grau und braun wird. Concentrirte Schwefelsäure löst die Ferulasäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen in bräunlichroth übergeht. Sie schmilzt bei  $+ 153^{\circ}$ , verliert dabei kein Wasser und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

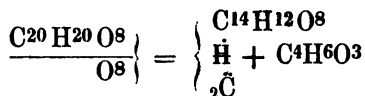
Das *Kaliumsalz* ist strohgelb, zerflüsslich, in siedendem Alkohol löslich, und scheidet sich als ein Krystallbrei ab, wenn man eine concentrirte Lösung der Säure in Alkohol mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol versetzt.

Das *Ammoniumsalz* =  $\text{NH}_4 + \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7 + 2\text{H}$  scheidet sich in blättrigen und etwas gelblichen Krystallen ab, wenn man Ammoniakliquor mit der Säure sättigt und die Flüssigkeit freiwillig verdunsten lässt. Es verliert schon bei  $+ 100^{\circ}$  etwas Ammoniak.

Das *Silbersalz* =  $\text{Ag} + \text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_7$  betrifft den citronengelben Niederschlag, welchen salpetersaures Silberoxyd in der Lösung der Säure in Ammoniakliquor hervorbringt.

Bei der trocknen Destillation liefert die Ferulasäure ausser einem kohligen Rückstand ein dickflüssiges nach Phenyl-Alkohol und Guacjol riechendes Oel, welches langsam Krystalle (Brenzcatechusäure?) absetzt.

Bei einem Zusammenschmelzen mit Kalihydrat entstehen aus der Ferulasäure vorzugsweise *Protocatechusäure* =  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_8$ , Essigsäure =  $\text{H} + \text{C}^4\text{H}_6\text{O}_3$  und Kohlensäure, aber auch Oxalsäure, und mit der Annahme, dass diese Oxalsäure ein secundäres Product sey, stellen Hlasiwetz und Barth die Verwandlung in der folgenden Gleichung vor:



Als Hlasiwetz & Barth das aus dem Stinkasant mit Alkohol ausgezogene rohe Harz in ähnlicher Art, wie das Harz aus Storax (Jahresb. für 1865 S. 26) mit Kalihydrat zusammenschmelzen, erhielten sie ausser anderen Producten insbesondere *Resorcin* (Jahresb. für 1864 S. 80) und *Protocatechusäure*, welche letztere offenbar dabei aus der oben angeführten, natürlich im Stinkasant vorkommenden Ferulasäure entstanden war.

Ueber das im Vorstehenden und auch sonst schon öfter erwähnte

*Resorcin* =  $C_{12}H_{12}O_4$  (Jahresbericht für 1864 S. 80) ist von Malin (Sitzungsberichte der K. K. Acad. der Wiss. zu Wien. Jan. 1866) eine mit interessanten Resultaten belohnte Untersuchung ausgeführt worden, welche aber so ganz in den Bereich der Chemie gehört. — Ueber die künstliche Bildung desselben, vergleiche in der Pharmacie den Artikel „Phenyl-Alkohol.

*Ferula Scowitziana*. Durch Zusammenschmelzen des aus dem *Sagapen* mit Alkohol ausgezogenen Harzes mit Kalihydrat haben Hlasiwetz und Barth (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 388), gleichwie aus dem Harz des Stinkasants im Vorhergehenden, ebenfalls viel Resorcin bekommen.

*Opopanax Chironium*. Das aus dem *Opopanax* mit Alkohol ausgezogene Harz liefert nach den Versuchen von Hlasiwetz & Barth (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 389) beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat ausser Protocatechusäure und Brenzcatechusäure noch einen anderen neuen, aber nicht sicher erkannten Körper. Das Resorcin haben sie auf ähnliche Weise auch aus dem Harz des von der

*Dorema ammoniacum* abstammenden *Ammoniac's* durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat erhalten, neben einigen anderen Producten.

#### Myristiceae. Myristiceen.

*Myristica moschata*. Nach der in der Pharmacie bei den Fetten angeführten Bestimmungsweise der Fette in Pflanzentheilen hat Münch aus den Muscatnüssen 40,6 Procent

*Muscatbutter* erhalten, welche völlig mit der durch Auspressen bereiteten übereinstimmte, rothgelb und weiss gesprenkelt war, einen intensiven Muskatgeruch besass und bei  $+ 43^\circ$  schmolz.

Diese Ausbeute überrascht, indem Ricker durch Auspressen (Jahresb. für 1863 S. 37) und Witte (das. 38) durch Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff ungefähr gleich viel und zwar nur 25 Procent Balsam bekamen. Münch bemerkt, dass Ricker den Schmelzpunkt zu  $+ 45^\circ$ , Playfair zu  $+ 31^\circ$  gefunden habe und die Pharmacopoea Germaniae ihn zu  $+ 68^\circ$  fordere. Inzwischen kann dabei wohl bemerkt werden, dass Koller (Jahresber. für 1864 S. 85) den Schmelzpunkt =  $+ 47^\circ$  fand, dass ferner Playfair nur das aus dem Balsam abgeschiedene reine *Myristin* bei  $+ 31^\circ$  schmelzend fand, dieser letzte Schmelzpunkt also nicht auf den Balsam bezogen werden darf, und dass Koller den Schmelzpunkt  $+ 31^\circ$  aber auch für das reine *Myristin* nicht richtig, sondern =  $+ 52^\circ$  gefunden hat.

Aus allen diesen Angaben scheint daher wohl der Schluss gezogen werden zu können, dass der richtige und unverfälschte Muskatbalsam zwar keinen immer gleichen, aber doch einen zwischen  $+ 43^\circ$  und  $+ 47^\circ$  schwankenden Schmelzpunkt besitze, und dass der von der Pharmacopoea Germaniae aufgestellte Schmelz-

punkt von  $+ 68^{\circ}$  deutlich einen Zusatz von einem schwerer schmelzbaren Fett (Wachs oder Stearin) involvire, gleichwie ein viel unter  $+ 43^{\circ}$  fallender Schmelzpunkt die Beimischung von einem leichter schmelzbaren Fett auszuweisen im Stande seyn würde.

#### Ranunculaceae. Ranunculaceen.

*Aconitum Napellus*. Um zu erfahren, ob diese Ranunculacee auch einen flüchtigen und scharf wirkenden Bestandtheil enthalte, hat Groves (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 118) sowohl das Kraut als auch die Wurzel mit Wasser allein und mit einem Zusatz von Kalk der Destillation unterworfen, und dann in dem Destillat wohl etwas Ammoniak, aber keinen wirksamen flüchtigen organischen Körper nachweisen können.

Nachdem Groves dann die verschiedenen Vorschriften zur Bereitung des

*Aconitins* von Turnbull, Liegeois & Hottot (Jahresb. für 1863 S. 142) etc. vorgeführt und darüber bemerkt hat, wie es nach denselben sehr verschieden beschaffen erhalten werde und im Handel noch mannichfaltiger vorkomme, während das von Morsson geheimnissvoll bereitete Aconitin so rein und schön krystallisirt auf der Ausstellung von 1862 zu sehen gewesen wäre, theilt er das Verfahren mit, nach welchem auch er es krystallisirt erhalten habe:

Man bereitet einen möglichst concentrirten Auszug aus der gröblich zerstoßenen Aconitwurzel mit einer Mischung von 90 Theilen Aethyl-Alkohol und 10 Theilen Holzgeist (blosser Alkohol — der in England sehr theuer aber mit Holzgeist versetzt ungleich billiger ist — dürfte bei uns wohl dasselbe leisten), welcher Mischung vorher auf 5 Pfund Wurzeln  $2\frac{1}{2}$  Unze starker Salzsäure zugesetzt worden sind. Von dem filtrirten Auszug wird der Alkohol abdestillirt und der Rest in einer offenen Schale völlig abgedunstet. Es hat sich dann in der sauren Flüssigkeit eine dicke ölig-harzige Masse ausgeschieden, die man daraus entfernt. Dann vermischt man die klare Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von Kalium-Quecksilberjodid, wäscht den entstandenen Niederschlag, löst ihn in Alkohol, setzt so lange salpetersaures Silberoxyd hinzu, als noch ein Niederschlag erfolgt und filtrirt diesen ab (das durch das Kalium-Quecksilberjodid ausgeschiedene jodwasserstoffsäure Aconitin-Quecksilberjodid scheint durch Alkalien nicht völlig zersetzbar zu seyn, setzt man aber zu der Lösung desselben salpetersaures Silber, so scheidet sich alles Jod als Jodsilber ab, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält nun salpetersaures Aconitin, salpetersaures Quecksilberoxyd und einen etwaigen Ueberschuss vom Silbersalz). Man kann dann die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali fällen und aus dem gewaschenen Niederschlage das Aconitin mit Aether ausziehen, aber Groves zieht es vor, die Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff von Quecksilber und Silber zu befreien, dann nach Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs die filtrirte

Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali zu fällen, das gefällte Aconitin nach dem Waschen mit Wasser in Aether aufzulösen und die filtrirte Lösung verdunsten zu lassen, wobei das Aconitin nur blass bräunlich, zum Theil krystallisirt und zum Theil als eine klare Masse zurückbleibt. Löst man es nun in verdünnter Salpetersäure, so schießt aus der Lösung beim Verdunsten salpetersaures Aconitin in rhombischen Prismen an, die sich in Wasser nicht sehr leicht lösen, daher auch die leichter löslichen Salze von Schwefelsäure und Salzsäure nicht so leicht und gut krystallisirt erhalten werden können.

Von dem theils krystallinischen und theils amorphen Aconitin bekam Groves nur 12 Gran aus 1 Pfund Wurzeln. Dasselbe reagirte in Alkohol gelöst stark alkalisch. Die Lösung des salpetersauren Salzes gibt mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag und mit Ammoniakliquor die reine Base, welche dann aus einer Lösung in Alkohol rein und krystallisirt erhalten werden kann.

Da alle anderen bekannten Methoden das Aconitin nicht krystallisirt geben, so bemerkt Groves, dass man vielleicht die von ihm dargestellte Base nicht für Aconitin anerkennen könnte, aber dagegen bemerkt er, dass sie die giftigen Wirkungen der Aconitwurzeln in einem hohen Grade besitze, wie er sich durch  $\frac{1}{40}$  Gran bei einem Hunde überzeugt habe. Auch hat er gefunden, dass sein Aconitin, in das Auge einer Katze applicirt, in der ersten halben Stunde nur einen Reiz an den Augenlidern, aber nach 1 Stunde eine anhaltende Erweiterung der Pupille zur Folge hatte, und ist er überhaupt der Ansicht, dass das nach seiner Methode bereitete Aconitin allein nur zum inneren Gebrauch verwendet werden sollte.

Das Vorkommen von sowohl Napellin (Jahresber. für 1858 S. 55) als auch von Narkotin (Jahresber. für 1864 S. 87) glaubt Groves ganz in Abrede stellen zu müssen, weil ihm bei seinen Behandlungen des Sturmhuts weder die eine noch die andere Base begegnet sey. — Mögen die von Groves vorgelegten Facta immer richtig seyn, so beweisen sie doch offenbar nichts anderes als dass man nach seiner Vorschrift aus dem Sturmhut eine krystallisirbare und höchst giftige organische Base erhält, ohne aber von dieser eine so wünschenswerthe genaue chemische Kenntniss bekommen zu haben, und damit sind denn doch wohl die so sicher begründeten Resultate von Schroff noch nicht als beseitigt zu betrachten, zufolge welcher alle Aconitum-Arten zwei sehr ungleich wirkende Basen, Aconitin und Napellin, je nach den einzelnen Arten in sehr ungleichen relativen Verhältnissen enthalten, und will es selbst scheinen, wie wenn nach Groves' Methode davon das Napellin erhalten werde, welches bekanntlich ja auch das Aconitin von Morsson betrifft, weil es so leicht krystallisirt und die Wurzel davon nur so höchst wenig liefert. Dieser Umstand verdient vor allen erst festgestellt zu werden, bevor man ohne Weiteres das Aconitin von Groves als Arzneimittel anwendet, indem ja das Napellin anders und so ausserordentlich giftig wirkt,



dass es wenigstens für uns nicht einerlei seyn kann, ob man Aconitin oder Napellin dispensirt.

Was dagegen das Narkotin anbetrifft, so könnte Groves in seiner Vermuthung darüber wohl eher Recht haben.

*Aconitum heterophyllum* Wallr. Die Wurzel dieser am westlichen Himalaya und auf der Hochebene von Kaschmir einheimischen Aconitum-Art ist von Schroff (Wochenblatt der K. K. Gesellschaft der Aerzte zu Wien 1866 No. 14) beschrieben worden, welcher 12 Stück derselben von v. Ratzesberg dazu erhalten hatte. Die Eingeborenen gebrauchen sie ähnlich, wie andere bittere Mittel, als ein kräftiges Tonicum und man schreibt ihnen keine giftigen Wirkungen zu, und vermuthet Schroff, dass man sie häufig mit der Wurzel von *Aconitum ferox* verwechselt habe, indem man von dieser letzteren behaupte, dass sie je nach dem Standorte des *Ac. ferox* bald höchst giftig und bald nicht giftig sey, dass also diese nicht giftige die von *Aconitum heterophyllum* betroffen haben könne.

Die Wurzel von *Ac. heterophyllum* ist so klein, dass ihr Gewicht nur einige bis höchstens 20 Gran beträgt; sie hat eine theils stenglige und theils rübenförmige Gestalt, und kommt stets einzelt vor (während die von *Ac. ferox* bekanntlich stets rübenförmig ist,  $\frac{1}{3}$  Drachme bis  $1\frac{1}{2}$  Unzen wägen kann, und nicht selten zu 2 bis 3 am oberen Theile durch einen kurzen Querast verwachsen vorkommt). Ihre äussere Oberfläche ist hell grangelb, schwach gerunzelt, mit den Stumpfen von abgebrochenen Wurzeln in grösseren Zwischenräumen versehen, und zeigt sie auf dem Querschnitt eine schön weisse oder etwas graugelbliche Fläche mit 4, selten 5 kleinen Punkten oder Löchelchen, welche von eben so vielen Gefässbündeln herrühren (während die Wurzel von *Ac. ferox* auf der Oberfläche dunkler gefärbt erscheint, tiefer gerunzelt ist, sich auf dem Querschnitt nie so schön weiss zeigt und stets mehrere, 5 bis 10, gesonderte Gefässbündel in Gestalt eben so vieler rundlicher oder ovaler und dunkler gefärbter Körperchen bemerken lässt.)

Dagegen zeigen Querschnitte beider Wurzeln (d. h. von *Ac. heterophyllum* und von *Ac. ferox*) unter einem Mikroskope dieselbe Beschaffenheit, Anordnung, Form und Grösse, dasselbe Hilum und dieselbe Schichtung der Stärkekörner. Bei der Wurzel von *Ac. ferox* bestehen jedoch die Gefässbündel aus mehreren und stärkeren Spiroiden, als bei der von *Ac. heterophyllum*. In der Wurzel des *Ac. heterophyllum* lassen sich die Milchsaftkügelchen und selbst Fragmente von Milchsaftegefässen nachweisen. Keine der Wurzeln von *Ac. heterophyllum* ist gebrüht und dadurch hornartig geworden, wie solches bei der Wurzel von *Ac. ferox* meist der Fall ist. Die Wurzel von *Ac. heterophyllum* schmeckt etwas schleimig und rein bitter, aber durchaus nicht scharf und brennend, während die Wurzel von *Ac. ferox* beim Kauen ein ungemein heftiges, mehrere Stunden andauerndes, höchst lästiges Brennen im

Gaumen und in der ganzen Mundhöhle bewirkt und keine andere Geschmacksempfindung aufkommen lässt.

Schon in Folge dieser Verhältnisse steht das *Ac. heterophyllum* unter den asiatischen Sturmhutarten in einem sehr ähnlichen Verhältniss zu dem *Ac. ferox*, wie unter den europäischen Arten das *Ac. Anthora* zu *Ac. Napellus* (Jahresber. für 1857 S. 56); denn gleichwie das *Ac. Napellus* alle europäischen *Aconitum*-Arten in der Giftigkeit übertrifft und dem *Ac. Anthora* kaum giftige Wirkungen zugeschrieben werden können, so ist unter den asiatischen Arten das *Ac. ferox* die giftigste und das *Ac. heterophyllum* die unschädlichste Art, was aber Schroff bei der letzteren durch pharmacologische Versuche noch weiter zu beweisen beabsichtigt, sobald ihm mehr Material davon zu Gebote stehe.

Unter den Ranunculaceen hat Schroff schon früher (Jahresb. für 1860 S. 56) ganz analoge und ganz interessante Beziehungen auch bei den Wurzeln der *Helleborus*-Arten nachgewiesen. Von den *orientalischen* Arten besitzt einerseits die von *Helleborus orientalis* die stärksten und anderseits die von *Helleborus ponticus* die schwächsten Wirkungen, dagegen von den *europäischen* einerseits die von *Helleborus viridis* die stärksten und anderseits die von *Helleborus niger* die schwächsten Wirkungen; und gleichwie *Ac. ferox* in der Wirkung unser *Ac. Napellus* weit übertrifft, eben so zeigt sich auch *Helleborus orientalis* ungleich wirksamer, wie unser *Helleborus viridis*.

#### Fumariaceae. Fumariaceen.

*Bulbocapnos cavus*. Das in den Wurzelknollen dieser Fumariacee schon 1826 von Wackenroder entdeckte und dann durch die weiteren Studien darüber von Peschier, Winckler, Döbereiner, Ruickhold, Ludwig, Müller und Leube (Jahresb. für 1847 S. 106; für 1859 S. 55 und für 1860 S. 58) immer noch eben so unvollkommen als unsicher bekannt gebliebene

*Corydalin* ist jetzt unter Bödeker's Mitwirkung von Wicke (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVII, 274) einer zeitgemässen Erforschung unterworfen worden.

Für die Bereitung wurden die zerkleinerten Wurzelknollen 2 Mal nach einander mit der 6fachen Menge eines mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers einige Stunden lang bei + 50° ausgezogen (wegen des grossen Gehalts an Stärke ist eine höhere Temperatur zu vermeiden, indem man sonst durch Kleisterbildung schleimige und die folgenden Operationen sehr erschwerende Auszüge erhält). Die vermischten und durch Sedimentiren geklärten dunkelgrünen Auszüge werden mit Bleiessig ausgefällt, filtrirt, aus dem Filtrat das überschüssige Blei durch Schwefelsäure ausgefällt, wieder filtrirt und die nun sehr saure Flüssigkeit mit metawolframsaurem Natron (vergl. in der Pharmacie weiter unten den Artikel „Organische Basen“) versetzt. Es entsteht dadurch ein gelbweisser und zu Flocken sich vereinigender Niederschlag, den man abfiltrirt,

mit Wasser auswäscht, dann mit Kreide vermischt und unter Umrühren austrocknet. Zieht man nun den Rückstand mit Alkohol aus und verdunstet die vermischten und filtrirten Auszüge bis zur dickflüssigen Beschaffenheit, so schiesst daraus bei 24stündiger Ruhe schon der grössere Theil des Corydalins in sternförmig gruppirten Prismen an, die man von der Mutterlauge trennt, um aus dieser noch durch wiederholte weitere Verdunstungen neue Anschüsse zu erzielen, bis das Liquidum so harzig geworden, dass sich keine Krystalle daraus mehr abscheiden. Dieses Liquidum wird dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit Essigsäurehaltigem Wasser erschöpft, die filtrirte Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und getrocknet. Löst man nun diesen Niederschlag in Alkohol und wird die filtrirte Lösung verdunsten gelassen, so werden daraus nochmals Krystalle von Corydalin erhalten, die man mit den vorherigen vereinigt, um sie damit nun gemeinschaftlich zu reinigen.

Um dasselbe noch unreine Corydalin zu erhalten, kann man auch die zerkleinerten Wurzelknollen mit siedendem Alkohol ausziehen, von den vermischten und filtrirten Auszügen den Alkohol wieder abdestilliren, den Rückstand mit Essigsäurehaltigem Wasser ausziehen, den filtrirten Auszug mit Bleiessig fällen, den Niederschlag abfiltriren, das Filtrat durch Schwefelsäure von Blei befreien, wieder filtriren, mit metawolframsaurem Natron fällen und den Niederschlag nun eben so, wie nach der ersten Bereitungsweise weiter bearbeiten.

Das nach beiden Methoden erhaltene Corydalin ist gelblich und lässt sich weder durch Umkrystallisiren oder Behandeln mit Thierkohle, Schwefelblei und Schwefelkupfer, noch durch Auflösen in säurehaltigem Wasser und Schütteln der Lösung mit Aether, Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff farblos erhalten. Dagegen liess es sich in überraschender Weise ganz rein darstellen durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff, Entfernen einer dabei zurückgebliebenen Extractmasse und Schütteln der Lösung mit Salzsäurehaltigem Wasser, wobei nun salzsaures Corydalin gebildet wird, welches sich in schönen, dem Caffein ähnlichen, langen und glänzenden Nadeln sogleich reichlich ausscheidet und nach dem Entfernen des Schwefelkohlenstoffs aus der Mutterlauge durch weiteres Verdunsten in noch grösserer Menge erhalten werden kann, wiewohl aus der Mutterlauge zuletzt etwas gelblich gefärbt, aber ebenfalls durch Ausfällen und Behandeln in derselben Weise mit Schwefelkohlenstoff etc. noch leicht zu reinigen. Diese Reinigungsweise gehört jedoch Müller an, wie aus der oben citirten Abhandlung desselben ersehen werden kann, und sie ist offenbar auch für andere Körper beachtenswerth.

Inzwischen gelang die völlige Reinigung auch durch wiederholtes Auflösen in einer Mischung von Alkohol mit etwas Aether, Krystallisiren, Abwaschen der Krystalle mit Aetherhaltigem Alko-

hol, Pressen zwischen Löschpapier und endlich durch regelmässiges Krystallisiren.

Das reine Corydalin bildet blendend weisse, kurze prismatische Krystalle oder, aus verdünnten Lösungen angeschossen, feine Nadeln, ist für sich fast geschmacklos, schmeckt aber in Alkohol gelöst bitter. Es schmilzt bei  $+ 130^{\circ}$  und verliert dabei nichts an Gewicht, färbt sich aber, wenn man es längere Zeit einer Temperatur von  $+ 110$  bis  $120^{\circ}$  aussetzt, schon gelblich; nach dem Schmelzen ist es eine schön braunrothe, harzige, amorphe Masse, die dann langsam durch und durch krystallinisch wird, und bei  $+ 180^{\circ}$  wird es völlig zerstört unter Entwicklung brenzlicher Dämpfe und Zurücklassung einer braunrothen kohligen Masse. Beim Erhitzen auf Platinblech geht dieselbe Veränderung und Zerstörung rasch vor sich, indem es mit leuchtender Flamme verbrennt. Das nicht reine Corydalin ist in Alkohol leicht, das reine dagegen ziemlich schwer löslich. Es löst sich ferner in Aether, Chloroform, Amyl-Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzin und in Terpenthinöl. Vom Wasser wird es nicht aufgelöst und schmilzt auch nicht unter siedendem Wasser. Die Lösung in Alkohol reagirt stark alkalisch, scheidet das Corydalin durch Wasser in feinen mikroskopischen Nadeln aus (das unreine dagegen amorph), und gibt mit Gerbsäure einen flockigen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure löst das Corydalin ohne Färbung auf und chromsaures Kali färbt die Lösung dann nur gelb. Concentrirte Salpetersäure bildet damit eine goldgelbe Lösung unter Ausscheidung einer braunrothen Harzmasse. Das Corydalin löst sich leicht in Säuren und bildet damit leicht krystallisirende Salze, deren Lösungen folgende Reactionen geben.

*Aetzende und kohlen saure Alkalien* fällen weiss und der Niederschlag ist in kaustischem Natron (auch Kali?) wieder auflöslich.

*Schwefelcyankalium* gibt einen weissen, krystallinischen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

*Quecksilberchlorid* bringt eine weisse, in vielem Wasser lösliche Ausscheidung hervor.

*Jodkalium* fällt ebenfalls weiss und der Niederschlag ist in vielem Wasser auflöslich.

*Kalium-Quecksilberjodid* bewirkt einen schwach gelblichweissen und in Wasser unlöslichen Niederschlag.

*Eine Lösung von Jod in Wasser* bringt eine dicke braune Ausscheidung hervor.

*Pikrinsalpetersaures Natron* fällt gelb, krystallinisch, in vielem Wasser auflöslich.

*Chromsaures Kali* fällt ebenfalls gelb, in vielem Wasser löslich.

*Metawolframsaures Kali* bewirkt einen weissen, flockigen und in Wasser unlöslichen Niederschlag.

*Goldchlorid* und *Platinchlorid* erzeugen gelbe krystallinische Niederschläge, wovon der mit Platinchlorid in vielem Wasser löslich ist, sich aber dann langsam krystallinisch wieder abscheidet. Die Analyse desselben folgt weiter unten.

Die mit dem Corydalin ausgeführten Elementar-Analysen gaben übereinstimmend Zahlenwerthe, welche der Formel  $C^{36}H^{38}NO^8$  völlig entsprechen, mit der auch die Zusammensetzung der folgenden Verbindungen, welche Wicke damit hergestellt hat, übereinstimmt.

*Salzsaures Corydalin* =  $C^{36}H^{38}NO^8 + HCl + 10H$  ist das Salz, welches beim Schütteln einer Lösung des Corydalins in Schwefelkohlenstoff mit Salzsäure-haltigem Wasser ausgeschieden wird. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in blendend weissen, büschelförmig vereinigten Nadeln, löst sich sehr leicht in Wasser, und verliert schon in 2 Tagen beim Stehen neben Schwefelsäure unter einer Glocke alle 10 Atome Wasser.

*Wasserfreies salzsaures Corydalin* =  $C^{36}H^{38}NO^8 + HCl$  wird dagegen sogleich erhalten, wenn man Corydalin in erwärmter verdünnter Salzsäure löst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. Es bildet dann kleine blendend weisse Nadeln, die sich viel schwerer in Wasser lösen, als das wasserhaltige Salz. Es löst sich auch in Alkohol. Die Lösungen reagieren neutral.

*Salzsaures Corydalin-Platinchlorid* =  $C^{36}H^{38}NO^8 + HCl + PtCl_2$  ist der gelbe, mikroskopisch-krystallinische Niederschlag, welchen Platinchlorid in der Lösung von salzsaurem Corydalin hervorbringt. Es ist in vielem Wasser löslich.

*Saures schwefelsaures Corydalin* =  $C^{36}H^{38}NO^8 + 2H_2S$  bildet sich, wenn man das Corydalin mit erwärmter verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung versetzt und dieselbe dann zum Krystallisiren verdunstet. Es bildet feine, blendend weisse, nadelförmige Prismen, die sich langsam in Wasser und nur wenig in Alkohol lösen. Die Lösungen reagieren sauer.

*Essigsaures Corydalin* =  $C^{36}H^{38}NO^8 + H\bar{A}$  entsteht durch Sättigen der verdünnten Essigsäure mit Corydalin. Es bildet feine nadelförmige Krystalle.

*Oxalsaures Corydalin* =  $C^{36}H^{38}NO^8 + H\bar{C}$  erzeugt sich auf dieselbe Weise aus Corydalin und Oxalsäure, und bildet kurze dicke Prismen.

*Aethyl-Corydalin* =  $C^{36}H^{36}NO^8 + C^4H^{10}$  bildet sich sehr leicht, wenn man Corydalin mit Aethyljodür übergiesst und stehen lässt, zuletzt erhitzt, bis sich die erzeugte aus gelben Prismen bestehende Krystallmasse aufgelöst hat, und erkalten lässt, wobei daraus das

*Jodwasserstoffsäure Aethyl-Corydalin* ( $C^{36}H^{36}NO^8 + C^4H^{10}$ ) +  $HJ$  in gelben Prismen anschiesst, die sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol mit goldgelber Farbe lösen und daraus wieder anschliessen, und woraus man durch Basen, namentlich Silberoxyd die Jodwasserstoffsäure wegnehmen und dadurch einfach das reine Aethyl-Corydalin darstellen kann.

*Fumaria officinalis*. Das bisher nur sehr unvollkommen bekannt gewordene

*Fumarin* (Jahresb. für 1853 S. 52) ist von Preuss (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 414) dargestellt und beschrieben worden, und

hat derselbe dadurch nicht allein die Existenz dieser organischen Base, sondern auch die Verschiedenheit derselben von dem im Vorhergehenden neu abgehandelten Corydalin, womit man es wegen seines Vorkommens in einer Pflanze aus derselben Familie wohl als identisch angesehen hat, nachgewiesen.

Für die Bereitung wurde das getrocknete Kraut der *Fumaria officinalis* wiederholt mit Wasser und etwas Essigsäure ausgekocht, die vermischten Auszüge mit Bleizucker ausgefällt, aus der dann filtrirten Flüssigkeit das aufgelöst gebliebene Blei durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, die filtrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und mit einer Lösung von metawolframsaurem Natron gefällt. Der entstandene Niederschlag wurde mit Schwefelsäure-haltigem Wasser gut ausgewaschen, dann mit frisch gefälltem Bleioxydhydrat vermischt, auf einem Wasserbade zu Trockne verdunstet, der Rückstand wiederholt mit Alkohol ausgezogen und von den vermischten und filtrirten Auszügen der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand, ein Gemisch von Fumarin etc., wurde mit verdünnter Essigsäure erschöpft, die filtrirte Lösung mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, stark verdunstet, kalt mit Kalilauge gefällt, der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet und der trockne Rückstand mit Schwefelkohlenstoff in der Wärme ausgezogen. Die geklärte Lösung in Schwefelkohlenstoff wird wiederholt mit Salzsäure-haltigem Wasser geschüttelt und dieses dann nach Abscheidung des Schwefelkohlenstoff verdunstet, wobei noch gelbgefärbtes salzsaures Fumarin zurückbleibt, was am zweckmässigsten dadurch gereinigt wird, dass man es mit kohlensaurem Baryt vermischt und damit austrocknet. Zieht man nun den trocknen Rückstand mit absolutem Alkohol aus, so gibt dieser nach dem Filtriren beim Verdunsten das reine Fumarin.

Das reine Fumarin bildet farblose irregulär sechsseitige klinorhombische Prismen, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Amyl-Alkohol, aber nicht in Aether lösen, wodurch es sich von Corydalin unterscheidet. Ob es bitter schmeckt, wie wahrscheinlich, ist nicht angegeben worden. Starke Salpetersäure färbt das Fumarin nicht, aber beim Verdunsten färbt sich die Lösung darin gelbbraun und es bleibt ein braunrother Rückstand, der durch Alkalien noch dunkler wird. Concentrirte Schwefelsäure bildet damit, was höchst charakteristisch dafür ist, sogleich eine dunkel violette Flüssigkeit, die durch Salpetersäure oder chromsaures Kali oder Kaliumeisencyanid braun wird, auch von selbst schon langsam, indem dann aber zuletzt eine bräunlich grüne Färbung auftritt.

Das *essigsäure Fumarin* ist leicht löslich und krystallisirt in seideartigen Büscheln von Nadeln.

Die Salze mit *Salzsäure* und *Schwefelsäure* krystallisiren in Prismen und sind schwer löslich.

Die *Doppelsalze* des salzsauren Salzes mit *Platinchlorid* und *Goldchlorid* krystallisiren in Octaedern.

Eine Analyse des Fumarins scheint nicht gemacht zu seyn, ist wenigstens nicht mitgetheilt worden.

#### Papaveraceae. Papaveraceen.

*Papaver somniferum.* Die Prüfung des *Opiums* auf seinen Gehalt an Morphin nach Guillermond (Jahresb. für 1849 S. 64; für 1850 S. 40) wird von Roussille (Zeitschrift für Chem. 2 Ser. II, 667) für gut erklärt, aber nach ihm in der Ausführung wesentlich abgekürzt, wenn man auf folgende Weise operirt:

Man lässt 15 Grammen Opium mit 25 Grammen heissem Wasser völlig gleichförmig aufweichen, setzt 60 Grammen siedenden 40procentigen Alkohol hinzu, lässt eine Stunde lang digeriren, filtrirt, behandelt den Rückstand wieder mit 10 Grammen Wasser und 60 Grammen Alkohol von derselben Stärke eben so, wie vorher, und zum Schluss noch einmal mit 50 Grammen siedendem absoluten Alkohol. Alle Auszüge werden vermischt, klar filtrirt, auf etwa  $\frac{1}{3}$  verdunstet, nach dem Erkalten wieder filtrirt, mit 10 Grammen Ammoniakliquor versetzt und 3 Tage lang unter einer Glasglocke über Schwefelsäure zur Verdunstung des Ammoniaks stehen gelassen. Das ausgeschiedene krystallinische Morphin wird mit Wasser und darauf mit Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. — Auf diese Weise dürfte aber wohl nicht alles Narkotin durch den Aether aus dem Morphin entfernt werden.

C. Schacht (Archiv der Pharmacie CLXXV, 50—72) hat ferner die für diesen Endzweck bis jetzt vorgeschlagenen und in diesem Jahresberichte immer mitgetheilten Methoden von Couerbe, Dublanc, Merk, Duflos, Mohr, Thiboumery, Gregory, Guillermond, Reveil, Guibourt, Hager, J. Schacht und Kieffer in ihrer Ausführung chronologisch zusammengestellt und, gestützt auf eigne experimentelle Nachprüfungen, nur die der 3 letzteren Autoren specieller in ihren Leistungsfähigkeiten erörtert, aber ohne dabei bestimmt die Ansicht auszusprechen, dass er dadurch die Methoden der ersteren 10 Autoren sämmtlich als übertrifft und daher nicht mehr als zeitgemäss betrachte, wie solches sonst leicht daraus aufgefasst werden könnte.

Das allgemeine Resultat, wozu C. Schacht dadurch gekommen ist, spricht derselbe mit folgenden Worten aus: „Es ist also bis jetzt nicht möglich gewesen, eine Methode der quantitativen Bestimmung des Morphins im Opium zu finden, welche sich, was Schärfe und Leichtigkeit anbetrifft, irgend einer guten quantitativen Bestimmung unorganischer Substanzen an die Seite stellen kann. Auch ist es nothwendig, sich je nach der Handelssorte einer anderen Methode zu bedienen.“

Der letztere Schluss ist bekanntlich (Jahresb. für 1862, S. 45 und 1863, S. 93 und 94) auch schon anderseitig gemacht worden, so dass derselbe nunmehr bei Untersuchungen dieser Art ganz besonders der Beachtung empfohlen werden muss, und was der erste Hauptschluss anbetrifft, so dürfte er sowohl hier für das Morphin

im Opium, als auch für alle andere eigenthümliche Körper in Pflanzen, wohl immer richtig bleiben, in Folge dessen es also wegen des Opiums nur in Frage kommen kann, welche von den bereits vorgeschlagenen oder bei weiteren Erforschungen vielleicht noch neu aufzufindenden Methoden der Bestimmung des Morphins für die ungleich beschaffenen Sorten des Opiums möglichst leicht und sicher die der Wahrheit am nächsten kommenden Resultate gewähren, womit auch für die Praxis schon aus dem Grunde der Zweck völlig genügend erreicht zu sein erscheint, weil bekanntlich einerlei Handelssorte vom Opium je nach den verschiedenen Jahrgängen und selbst in ihren einzelnen Kuchen eine grössere Differenz im Gehalt an Morphin ausweisen kann, wie selbst die beste Bestimmungsmethode bei einer gebührend sorgfältigen Ausführung ergeben würde. Nach dem, was ich bereits in den vorhergehenden Jahresberichten über die einzelnen Bestimmungsmethoden mitgetheilt habe, wird es nun völlig genügen, wenn ich aus C. Schacht's Abhandlung noch die folgenden Notizen daran knüpfe.

Nach den bisher empfohlenen Methoden scheinen um so genauere Resultate erhalten werden zu können, je complicirter dieselben in der Ausführung sind, namentlich also nach der von Hager (Jahresber. für 1864 S. 93) und von J. Schacht (Jahresb. für 1863 S. 45), und dass auch C. Schacht diese Ansicht hegte, geht schon daraus hervor, dass er gerade sie einer experimentellen Prüfung unterzog und dieselbe erst zuletzt, als er auch nach diesen beiden umständlichen Methoden keine absolut befriedigende Resultate zu erzielen vermochte, auf die von Kieffer (Jahresb. für 1858 S. 145) ausdehnte.

Nach den von C. Schacht erhaltenen Resultaten gebührt offenbar der von J. Schacht angegebenen Methode in so fern ein Vorzug, als sie nicht bloss beim smyrnaer und constantinopolitanischen, sondern auch beim persischen Opium eine für die Praxis wohl völlig genügende Bestimmung des Morphins gewährt und dasselbe vom Narkotin vollkommen frei liefert, während die Methode von Hager, auch mit der zuletzt von ihm empfohlenen Abänderung, kein ganz narkotinfreies Morphin gibt und, davon auch abgesehen, beim smyrnaer Opium wohl ein recht gutes Resultat liefert, aber beim constantinopolitaner Opium nur mit der erwähnten Abänderung dasselbe leistet, und weil sie beim persischen Opium gar nicht angewandt werden kann. Die Mengen vom Morphin, welche C. Schacht nach diesen beiden, mit grosser Sorgfalt ausgeführten Methoden erhielt, werde ich nachher bei den einzelnen Opiumsorten angeben, zumal aus den Resultaten kein Schluss auf die ungleiche Genauigkeit der Methoden von Hager und von Schacht gezogen werden kann.

Die von de Vrij (Jahresb. für 1850 S. 40) angegebene Scheidung des Narkotins vom Morphin hat C. Schacht kein günstiges Resultat gegeben, selbst nicht, als er sie bei einem Gemisch der reinen Basen anwandte. Bis auf Weiteres kann ihre Anwendung nicht empfohlen werden, und ob sie vielleicht nicht doch noch



durch gewisse Abänderungen in der Ausführung gut und brauchbar gemacht werden kann, verdient erforscht zu werden.

Die von Kieffer empfohlene maassanalytische Bestimmung des Morphins, welche derselbe auf die Reduction des Kaliumeiscyannids zu Kalumeiscyanaür durch Morphin gründete, ist bei gründlicher Prüfung von C. Schacht, gleichwie schon vorher von Mohr (Lehrbuch der chemisch-analytischen Titirmethode), als unbrauchbar befunden worden.

An die von Guibourt (Jahresb. für 1862 S. 61) geäußerten Zweifel, dass das Opium, wie angegeben worden sei, 33 bis 53 Procent Wasser enthalten könne, schliesst auch C. Schacht die Bemerkung, dass er selbst in einem Continental-Opium 32,7 Procent Wasser gefunden habe. Die Möglichkeit eines solchen Gehaltes an Wasser kann daher gewiss nicht mehr in Abrede gestellt werden, aber jedenfalls betrifft er doch wohl ganz weiche, pflasterbis salbenartige und selbst halbflüssige, leicht verderbliche Massen, die, wenn sie sonst eine gute Beschaffenheit hätten, erst nach dem weiteren Austrocknen zulässig sein würden.

Auf Veranlassung von Stein hat Petermann (Archiv der Pharmac. XLXXVII, 209) in 8 verschiedenen aus sächsischen Apotheken entnommenen Opiumproben den Gehalt an Wasser, unbrennlichen Mineralbestandtheilen, den in verdünnter Salzsäure unlöslichen Substanzen und an Morphin (sowohl wägend wie auch titirend) bestimmt.

Die Prüfung auf den Gehalt an Morphin geschah nach Wittstock in der Weise, dass von dem zerschnittenen Opium 8 bis 10 Grammen 3 Mal nach einander mit der 8fachen Menge Wassers und der 2fachen Menge Salzsäure 5 Stunden lang bei  $+ 50^{\circ}$  digerirend ausgezogen wurden. Die so extrahirte Opiummasse wurde bei  $+ 100^{\circ}$  getrocknet und als in Salzsäure unlöslicher Rückstand gewogen. In den 3 vermischten Auszügen wurden dann 24 bis 30 Grammen Kochsalz aufgelöst, die Flüssigkeit 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen, nun von dem abgesetzten aus Narkotin etc. bestehenden schwarzbraunen und schmierigen Schlamm abgeklärt, dieser mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz nachgewaschen, das Filtrat mit Ammoniakliquor im geringen Ueberschuss versetzt und 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen, wo sich dann das Morphin abgesetzt hatte, aber noch nicht ganz rein. Von den vorgeschlagenen Reinigungsmethoden fand Petermann die am zweckmässigsten, nach der man es wiederholt in Essigsäure auflöst und durch Ammoniak wieder ausfällt, wodurch er es aber auch noch nie rein weiss, sondern nur blassgelb oder schwach grau bekam. Aber so beschaffen hat er es gewogen und bestimmt. Zur Controle wurde eine neue Portion Morphin aus demselben Opium in gleicher Art dargestellt, dieselbe aber nicht durch Auflösen in Essigsäure und Wiederfällen mit Ammoniak weiter gereinigt, sondern das Morphin in dem rohen Niederschlage dadurch titirend bestimmt, dass er es in einem abgemessenen Volum titirter

Schwefelsäure auflöste, die dabei ungesättigt gebliebene Schwefelsäure durch titrirte Natronlauge bestimmte und nach der sich daraus ergebenden Menge von der durch Morphin gesättigten Schwefelsäure die Quantität dieser Base berechnete. Dieses Titriren kürzt allerdings die Bestimmung sehr ab und lässt auch einen Verlust durch das Reinigen vermeiden, in Folge dessen es auch immer etwas mehr Morphin auswies; inzwischen bedarf es bei der Ausführung grosse Sorgfalt und Genauigkeit, weil ein geringer Fehler wegen des grossen Atomgewichts des Morphins auch eine entsprechende Unrichtigkeit im Gefolge hat.

Die Resultate ersieht man nun in der folgenden Uebersicht, worin (a) die Procente an Wasser, (b) die Procente an Mineralstoffen, (c) die in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile, (d) die Procente an Morphin gewogen und (e) dieselben titirt in den 8 Opiumproben ausweisen:

Opium	(a)	(b)	(c)	(d)	(d)
N <sup>o</sup> 1	11,6	3,8	24,9	11,1	11,9
N <sup>o</sup> 2	7,8	4,6	27,8	3,2	3,8
N <sup>o</sup> 3	12,3	4,1	23,2	4,6	5,1
N <sup>o</sup> 4	10,8	3,9	22,8	4,1	4,9
N <sup>o</sup> 5	13,8	4,0	25,5	7,8	8,3
N <sup>o</sup> 6	5,6	4,5	26,4	4,9	5,6
N <sup>o</sup> 7	9,4	3,9	24,8	7,1	7,5
N <sup>o</sup> 8	4,7	4,8	28,7	3,4	3,9

Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei  $+ 100^{\circ}$  bestimmt und die für die übrigen Bestandtheile in dieser Uebersicht aufgestellten Procente sind für das bei  $+ 100^{\circ}$  getrocknete Opium berechnet.

Die Asche von allen 8 Sorten enthielt Kali, Natron, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd, Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Küsselsäure. — Die 8 Opiumsorten betrafen:

N<sup>o</sup> 1 ein von Aubergier aus im Franz. Dépt. Puy de Dôme cultivirtem Mohne producirtes Opium, welches eine dunkelbraune, glänzende, körnige und sehr stark riechende Masse war; N<sup>o</sup> 2 ein Patna-Opium, welches dunkelbraun, hart, trocken und daher nur schwach riechend war; N<sup>o</sup> 3 ein Guévé-Opium, welches braungelb und sehr klebrig, aber doch nur schwach riechend war; N<sup>o</sup> 4 ein Guévé-Opium von derselben Beschaffenheit; N<sup>o</sup> 5 ein Smyrnaer Opium, welches auf einem frischen Schnitt gelbbraun war mit dunkleren Adern, wenig klebrig, aber stark riechend; N<sup>o</sup> 6 ein Smyrnaer Opium, welches sehr trocken und daher schwach im Geruch war; N<sup>o</sup> 7 ein Smyrnaer Opium von ähnlicher Beschaffenheit, und N<sup>o</sup> 8 ein Aegyptisches Opium, welches dunkelbraun und fast schwarz, sehr hart, stellenweise porös und fast geruchlos war.

Die Sorten N<sup>o</sup> 1 und 2 rührten wahrscheinlich aus Sammlungen der betreffenden Apotheken her und waren vielleicht nicht aus dem Handel zum Verbrauch in dieselben gekommen.

Ueber das Opium und die Präparate daraus haben Deane und Brady (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VI, 154 und

232; VII, 183) eine eben so interessante als vielseitig wichtige Arbeit ausgeführt, indem sie zunächst die Krystallform der wichtigsten Bestandtheile (Morphin, Codein, Narcein etc.) des Opiums und die Wirkung derselben auf das polarisirte Licht mikroskopisch studirten, um dann mit der dadurch erlangten genaueren Kunde dieselben sowohl in den verschiedenen Opiumarten als auch in den davon gebräuchlichen Arzneiformen (Pulver, Extract, Tincturen etc.) aufzusuchen und in Rücksicht auf ihre summarische und relative Menge abzuschätzen und damit auch deren Richtigkeit und Werth zu bestimmen.

Zur unumgänglich nöthigen Erläuterung des Textes sind demselben auf 4 Tafeln 24 Holzschnitte mit den mikroskopischen Gesichtsfeldern beigegeben worden, und thut es mir leid, die ganze Arbeit mit denselben begleitet wegen der Kosten in diesem Jahresbericht nicht aufnehmen zu können. Inzwischen ist diese Arbeit mit denselben vom Dr. Vorwerk, dem es gelang, von Deane und Brady die betreffenden Holzschnitte dafür zu erhalten, in das „Neue Jahrbuch für Pharmacie XXIV, 257 und XXV, 321“ eingeführt worden, und wollen wir Denselben ersuchen, einen Separat-Abdruck davon in den Buchhandel zu bringen, um sie dadurch Jedem für den practischen Gebrauch leicht und billig zugänglich zu machen, entweder allein oder zugleich mit der ähnlichen Arbeit von Erhard und Leibendinger, worüber ich weiter unten bei den organischen Basen denselben Wunsch ausgesprochen habe. — Das Folgende glaube ich aber doch auch hier daraus mittheilen zu sollen.

Als eine Norm für die Beurtheilung der summarischen und relativen Quantität, welche ein gutes Opium von den wichtigsten Bestandtheilen enthalten muss, scheinen Deane und Brady die ihnen von T. & H. Smith in Edinburg, welche fortwährend grosse Massen von Opium bearbeiten, mitgetheilten Bestimmungen anzusehen, welche sie vorlegen, um damit auf einige wahrscheinliche Fehler in den Analysen von Mulder aufmerksam zu machen, zumal man dieselben wohl als eine Norm für die Beurtheilung des Opiums benutzt. Aus einem feinen türkischen Opium haben nämlich T. & H. Smith nur erhalten

Morphin	10,00 Proc.
Narcein	0,02 „
Codein	0,30 „
Papaverin	1,00 „
Thebain	0,15 „
Narkotin	6,00 „
Meconin	0,01 „
Meconsäure	4,00 „
Thebolacticsäure	1,25 „

Die *Thebolacticsäure* betrifft die schon im vorigen Jahresberichte, S. 61, beschriebene Säure.

Bei einer Vergleichung dieser Resultate mit denen von Mulder fällt vor allen sogleich der enorme Unterschied in dem Ge-

halt an dem, in jüngster Zeit als Heilmittel (Jahresb. für 1864 S. 92 und 292) so wichtig gewordenen *Narcein* auf, welchen Mulder von 6,662 bis zu 13,24 Proc. gefunden zu haben angibt. Allerdings kann der Gehalt an den Bestandtheilen im Opium sehr variiren, allein der zu grosse Unterschied und die Unwahrscheinlichkeit, dass Opium selbst über  $\frac{1}{8}$  seines Gewichts davon enthalten könne, rechtfertigen doch wohl die Vermuthung, dass Mulder's *Narcein* entweder ein anderer Körper war, oder dass es dasselbe mit einer anderen Substanz gemengt betraf, die derselbe nicht gehörig davon abgeschieden haben konnte.

In der zweiten Abhandlung berichtigen Deane & Brady ferner einen Irrthum in den Angaben ihrer ersten Abhandlung, welcher darin besteht, dass sie in den Präparaten von indischen und persischen Opiumproben sehr viel Codein in kleinen und in sehr grossen Krystallen beobachtet hätten, während sie nun, durch Dr. Riddell darauf aufmerksam gemacht, die sehr grossen Krystalle als Zucker betrachten, hineingekommen durch die Vermischung des Opiums mit Palmzucker, wiewohl sie daran die Meinung knüpfen, dass darum der ungleich grössere Gehalt an Codein im indischen Opium, welchen bekanntlich auch Christison bis zu 8 Procent darin gefunden zu haben angibt, als wie im türkischen Opium, doch seine Gültigkeit behalte. — Ueber die einzelnen Bestandtheile des Opiums verdienen folgende einer Erwähnung:

Das *Morphin* schießt in rhombischen Prismen an, welche zuweilen nadelförmig erscheinen. Einzelne Krystalle zeigen auf das polarisirte Licht nur eine geringe Wirkung, liegen sie aber in Folge des Anschliessens aus einer gesättigten Lösung in Alkohol zu mehreren dicht neben einander, so lassen sie deutlich Farben erkennen.

Die Verbindungsweise des Morphins im Opium ist schwer nachzuweisen, denn wenn man gewöhnlich auch annimmt, dass es zum grösseren Theil als mekonsaures und zum kleineren Theil als schwefelsaures Salz darin vorkomme, so ist doch auch Grund zu der Vermuthung vorhanden, dass die Menge des letzteren grösser ist, wie gewöhnlich angenommen wird, und dass bei der Bearbeitungsweise des gewonnenen Opiums für den Handel auch ein Theil der Meconsäure darin zersetzt werde, indem sich dieselbe bekanntlich schon beim Kochen mit Wasser zersetzt und Kohlensäure entwickelt.

Das *mekonsaure Morphin* ist nicht, wie in chemischen Lehrbüchern angegeben wird, unkrystallisirbar, denn durch ein vorsichtiges Verdunsten der Lösung des käuflichen Salzes oder der directen Lösung von Morphin und Meconsäure in Alkohol kann man eigenthümliche konische Krystalle daraus erzielen.

Das *schwefelsaure Morphin* krystallisirt in kleinen Säulen mit gerader Endfläche, welche sich häufig strahlen- oder büschelförmig vereinigen, und welche schon einzeln auf polarisirtes Licht wirken.

Das *Codein* bildet Octaëder, welche in vierseitige Prismen übergehen. Die Octaederform ist dafür so charakteristisch, dass man es dadurch nicht leicht mit einer der anderen Opiumbasen

verwechseln kann. In der Prismenform ähnelt es dagegen dem Narkotin; inzwischen haben die prismatischen Krystalle nicht die gerinnte oder gestreifte Oberfläche, wie die des Narkotins, und ausserdem auch eine geringere Wirkung auf das polarisirte Licht.

Das *Narkotin* krystallisirt in Prismen mit 1 oder 2 schiefen Endflächen. Die Krystalle sind gestreift oder gerinnt und zerfallen beim Druck in kleine regelmässige Krystalle, in Folge welcher gleichsam zusammengesetzten Structur sie eine ungleiche Wirkung auf das polarisirte Licht ausüben, welche mehr als bei allen anderen Opiumbasen auffällt, und ohne welche sie sonst schwer von anderen ähnlichen Krystallen zu unterscheiden sein würden. Sie pflegen sich bei der Bildung strahlenförmig zu gruppiren, ohne dass die einzelnen Krystalle ihre Form verlieren und sich, wie beim Narcein, in strahlig gefiederte Nadeln verwandeln.

Das *Narcein* ist in Wasser fast eben so leicht wie in Alkohol löslich und muss daher in den meisten Präparaten von Opium enthalten sein. Die Gestalt der einzelnen Krystalle ist nicht bestimmbar, aber in Masse sind sie dadurch sehr charakteristisch, dass sie zarte, silberglänzende und etwas undurchsichtige Nadeln darstellen, welche entweder büschelförmig oder sternförmig strahlig vereinigt und selbst in unregelmässig gefiederten Gestalten auftreten, und sehr wichtig und charakteristisch für sie ist es, dass sie gar keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausüben.

Das *Meconin* krystallisirt in sechseckigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung und wirkt kaum etwas auf das polarisirte Licht.

Das *Thebain* ist in Wasser eben so leicht, wie in Alkohol löslich, aber aus einer ein wenig Alkohol enthaltenden Lösung schiesst es in schönen rechtwinkligen, häufig concentrisch strahlig gruppirt Tafeln an, die für das polarisirte Licht ein schönes Object abgeben.

Das *Papaverin* verdient wegen seiner geringen Menge im Opium kaum einer Erwähnung. Es löst sich sehr wenig in Wasser, und die geringe Menge, welche sich davon in siedendem Wasser auflöst, scheidet sich beim Erkalten wieder in Nadeln aus, welche sich häufig so dicht zu Kugeln an einander legen, dass diese ganz undurchsichtig erscheinen. Aus Alkohol schiesst es in grossen Krystallen an, welche schwache Wirkung auf polarisirtes Licht üben.

Die *Meconsäure* scheint Deane & Brady im Opium auch frei vorzukommen, da sie dieselbe so in Präparaten von Opium beobachtet haben. Sie ist wegen ihrer Löslichkeit in Wasser und Alkohol sicher in allen Opiumpräparaten enthalten. Die ursprüngliche Form derselben ist ein quadratisches Prisma, welches aber so leicht in flache und zugespitzte Schüppchen übergeht, dass man nur schwierig einige kleine davon zu beobachten Gelegenheit hat. Auch diese Schüppchen gehen wiederum in verschiedene Formen über, welche den Schüppchen nur dadurch noch ähnlich erscheinen, dass sie im Mittelpunkte breit bleiben und 2 zugespitzte Enden bekommen. Alle Krystalle haben auch einige Wirkung auf das polarisirte Licht.

Nachdem Deane & Brady dann die Beobachtungen über diese Körper in verschiedenen Opiumsorten und in den in England von dem Opium gebräuchlichen Arzneiformen (Tincturen, Extract, Liquor Opii sedativus und Battley's Liquor — der verschiedene Lösungen des Opiums in Wasser betrifft —, schwarze Tropfen, Jeremias Sedative, Nepenthe etc.) unter einem Mikroscope vorgelegt haben, geben sie noch eine Vorschrift zu einem

*Tinctura Opii depurata* genannten Präparat, welches die beruhigend, aber nicht die aufregend wirkenden Bestandtheile des Opiums enthalten soll.

Zur Herstellung dieser Tinctur sollen 96 Unzen (Troy-Gewicht) von gutem türkischen Opium mit kaltem destillirten Wasser bis zur Erschöpfung wiederholt ausgezogen, die vermischten und nach einigen Stunden filtrirten Auszüge bis zur weichen Extractconsistenz verdunstet, das Extract wieder in 4 Gallonen destillirtem Wasser aufgelöst, die Lösung wieder filtrirt und zur Extractconsistenz verdunstet, dieses Extract nun innig mit 2 Gallonen rectificirtem Spiritus vermischt, der dadurch entstandene Niederschlag nach seinem völligen Absetzen entfernt und endlich die klare Flüssigkeit mit reinem Wasser bis zu 8 Gallonen verdünnt und zur Anwendung aufbewahrt werden.

Das Abdunsten und Wiederlösen hat die Entfernung des Narkotins, und die Lösung des Extracts in Spiritus die Abscheidung von wirkungslosen Gummikörpern etc. zum Zweck.

Eine Unze Troy-Gewicht ist = 31,1 Grammen, und 1 Gallone fasst 151,45 Unzen (à 30 Grammen) Wasser.

Hesse endlich hat den Bestandtheilen des Opiums noch einen neuen interessanten hinzugefügt, indem er zeigt, dass das von ihm in Papaver Rhoeas entdeckte *Rhoeadin*, worüber ich gleich nachher berichten werde, auch in allen Opiumsorten vorkommt, und man kann es nach ihm darin auf folgende Weise erkennen:

Man bereitet aus dem Opium einen Auszug mit Wasser, versetzt denselben mit kohlensaurem Natron oder Kalkmilch, bis kein Niederschlag mehr erfolgt, filtrirt diesen ab und schüttelt das klare Filtrat mit Aether, der seinerseits mit verdünnter Schwefelsäure behandelt das Rhoeadin und einige andere Substanzen an die Säure abgibt, wodurch diese saure Flüssigkeit nach Abscheidung des Aethers und auch schon noch unter demselben die Eigenschaft erhält, jene purpurrothe Färbung anzunehmen, welche sich bei dem Rhoeadin so kennzeichnend angegeben findet. Anderseits ist auch in dem Niederschlage mit kohlensaurem Natron oder Kalkmilch ein Theil des Rhoeadins mit gefällt enthalten, und man kann es daraus mit Aether ausziehen und den Aether dann eben so mit verdünnter Schwefelsäure behandeln, wie vorhin. Nach der Intensität der hier eintretenden rothen Färbung kann der Gehalt an Rhoeadin im Opium nur gering seyn, und dadurch erklärt sich Hesse das Misslingen einer Abscheidung des Rhoeadins aus dem Opium bei seinen Versuchen dazu.

Diese Färbung hat übrigens schon Merck vor langer Zeit erkannt, ohne dass es ihm möglich war, die Ursache davon zu erfahren, denn das

*Porphyroxin* (Jahresb. für 1852 S. 61; für 1853 S. 56; für 1859 S. 57), wie es Merck in den Handel bringt, enthält nach Hesse weniger als 1 Procent Rhoeadin, wodurch Natur und Bedeutung des Porphyroxins (Opins) natürlich etwas problematisch geworden erscheinen.

Hesse zeigt dann, wie das Rhoeadin in der Reihe der Opiumbasen eine Lücke ausfüllt und wie dieselben nun also in der folgenden Reihe aufgestellt werden können:

Morphin	=	$C_{34}H_{38}NO_6$
Codein	=	$C_{36}H_{42}NO_6$
Thebain	=	$C_{38}H_{42}NO_6$
Papaverin	=	$C_{40}H_{42}NO_8$
Rhoeadin	=	$C_{42}H_{42}NO_{12}$
Narkotin	=	$C_{44}H_{46}NO_{14}$
Narcein	=	$C_{46}H_{58}NO_{18}$

worin also die Kohlenstoffatome von 2 zu 2 auf einander folgend steigen, während jedoch die übrigen Grundstoffe darin diese Homologie nicht mit befolgen.

*Opium turcicum.* Nach dem im Vorhergehenden erwähnten Verfahren von Hager hat C. Schacht gefunden in einem

a) *Smyrnaer Opium* bei 2 Bestimmungen 10,1 und 10,2, und nach der Methode von J. Schacht 16,14 und 16,2 Procent unreines Morphin, welche letztere Menge sich bei ihrer völligen Reinigung auf 11,85 Procent reducirte. Und in einem

b) *Constantinopolitanen Opium* ausser 22,48 Procent Wasser nach Hager's Methode 7,43 Proc. Morphin, und in einer anderen Probe mit 32,7 Proc. Wasser nach J. Schacht's Methode 12,44 Proc. noch unreines Morphin.

Das für die beiden Bestimmungen angewandte Smyrnaer Opium betraf das nach der Preuss. Pharmacopoe officinelle Pulver aus seiner Apotheke. Aber C. Schacht hat nicht angegeben, ob das nach J. Schacht's Methode untersuchte Smyrnaer Opium dasselbe Pulver war, und da er auch bei dem constantinopolitanen Opium zwei verschiedene Proben anwandte, so kann natürlich nach diesen Resultaten die Frage nicht entschieden werden, ob nach der Methode von Hager oder nach der von J. Schacht ein der Wahrheit näheres Resultat erhalten wird, was sehr zu bedauern ist, indem diese so wichtige Frage am klarsten und sichersten zu beantworten gewesen seyn würde, wenn C. Schacht für die Prüfungen einerlei Opiumsubstanz angewandt hätte (vergl. *Opium persicum*).

*Opium persicum.* Nach dem oben erwähnten Verfahren von Hager hat C. Schacht in einer Probe vom *persischen Opium* 10,5 Proc. Wasser und 1,08 Proc. Morphin, und in einer anderen Probe desselben 9 Proc. Wasser und 0,9 Proc. Morphin gefunden,

während ein nicht näher characterisirtes persisches Opium nach der Methode von J. Schacht bei 2 Versuchen 3,35 und 3,24 Procent noch unreines Morphin lieferte.

Diese Angaben gestatten eben so wenig, wie vorhin die über das türkische Opium, eine Vergleichung der Leistungen von Ha-ger's und von J. Schacht's Methode.

*Papaver Rhoëas.* In allen Theilen dieser Papaveracee hat Hesse (Annal. der Chemie und Pharmac. CXL, 145 und Suppl. IV, 50) eine neue, sehr merkwürdige und wichtige Base gefunden und dieselbe

*Rhoëadin* genannt. Diese Base kommt auch in jedem Opium vor (S. 113), ist aber noch nicht daraus rein zu isoliren gewesen. Die Bereitung aus der Klatschrose geschieht auf folgende Weise:

Man extrahirt die zerkleinerte Pflanze mit warmem Wasser, verdunstet den colirten Auszug auf ein geringeres Volum, übersättigt das schwach saure Extract mit kohlensaurem Natron und zieht das Liquidum durch wiederholtes Schütteln mit Aether aus. Aus den vermischten Aetherportionen wird alsdann das Rhoëadin durch Schütteln mit einer Lösung von zweifach weinsaurem Natron in Wasser ausgezogen und aus dieser nach Entfernung des erschöpften Aethers durch Ammoniak niedergeschlagen. Man erhält einen grauweissen, amorphem und voluminösen Niederschlag, der aber bald dicht und krystallinisch zusammensinkt. Dieser Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, mit Alkohol ausgekocht (der färbende Stoffe und eine andere Base auszieht, welche nur in geringer Menge in der Klatschrose vorkommt und *Thebain* zu seyn scheint) dann in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle bis zur Entfärbung behandelt, filtrirt und mit Ammoniak versetzt, wobei das Rhoëadin nun rein niederfällt.

Das Rhoëadin scheidet sich durch Ammoniak weiss und voluminös ab, wird aber dann bald krystallinisch. In grösseren Krystallen wird es erhalten, wenn man es in Essigsäure löst, diese Lösung in ein erhitztes Gemisch von Alkohol und Ammoniak einträgt und die Flüssigkeit dann erkalten lässt. Es scheidet sich nun in kleinen weissen Prismen ab, die für sich und in Säuren gelöst weder einen Geschmack haben noch giftig wirken. Ausgezeichnet ist das Rhoëadin dadurch, dass es sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzin, Ammoniakliquor, Sodalösung und Kalkwasser fast ganz unlöslich zeigt. 1 Theil der Base bedarf z. B. zur Lösung 1280 Theile Aether von 18°. Die Lösung in Alkohol bläut kaum rothes Lackmuspapier. Es schmilzt bei + 232°, wird dann theilweise unverändert sublimirt und zum Theil zerstört. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Rhoëadin unter Zersetzung, die erstere mit olivengrüner und die letztere mit gelber Farbe auf.

Das Rhoëadin löst sich ferner in verdünnten Säuren, kann aber diese nicht neutralisiren. Die Lösung in verdünnter Salzsäure gibt mit *Gerbsäure* einen weissen amorphem Niederschlag, welcher



gerbsaures Rhoeadin ist; mit *Quecksilberchlorid* eine weisse Fällung von salzsaurem Rhoeadin-Quecksilberchlorid, das sich in Wasser leicht löst; mit *Kalium-Quecksilberjodid* einen blassgelben, in verdünnten Säuren völlig unlöslichen Niederschlag von jodwasserstoffsäurem Rhoeadin-Quecksilberjodid; und mit *Platinchlorid* eine gelbe, in Wasser und Säuren ziemlich leicht lösliche Fällung von salzsaurem Rhoeadin-Platinchlorid.

Bei der Elementar-Analyse wurden Zahlenwerthe erhalten, zufolge welcher das Rhoeadin nach der Formel  $C_{42}H_{42}NO_{12}$  zusammengesetzt ist.

Eine der kennzeichnendsten Eigenschaften des Rhoeadins beruht aber auf seiner ungewöhnlichen Veränderlichkeit in den Verbindungen mit Säuren, namentlich mit Schwefelsäure und Salzsäure, weniger mit Weinsäure, am schwächsten mit Essigsäure. Die Veränderung, welche es in der Berührung mit denselben erfährt, betrifft die Erzeugung eines Verwandlungsproducts, wodurch sich die Flüssigkeit prachtvoll purpurroth färbt. Mit jenen beiden ersten Säuren ist daher nur eine farblose Lösung von dem reinen Rhoeadin herzustellen, wenn man sie ganz verdünnt und nicht im Ueberschuss anwendet. Aber ist auch mit diesen oder den anderen Säuren eine farblose und möglichst neutrale Lösung erhalten, so sieht man sie sich doch sehr bald und um so rascher, je stärker die Säure, purpurroth färben, auch wenn die Flüssigkeit kalt steht, wiewohl die Färbung durch Erwärmen sehr beschleunigt wird. Diese Färbung ist so intensiv, dass 1 Theil Rhoeadin 10000 Theile schwach saures Wasser noch purpurroth, 200000 Theile intensiv rosa und 800000 Theile noch deutlich roth färbt. Da das Rhoeadin von diesem rothen Verwandlungsproduct nur etwa 5 Procent liefert, so kann also 1 Theil davon 16 Millionen Theile Wasser deutlich roth färben.

Mit Hülfe dieser Reaction kann man das Rhoeadin nicht allein in allen Theilen von *Papaver Rhoas*, sondern auch in den Samenkapseln von *Papaver somniferum* und in dem daraus bereiteten Opium nachweisen. (Vergl. im Vorhergehenden (S. 113) den Artikel „Opium“).

Als Hesse dann die bei der Rothfärbung stattfindende Veränderung des Rhoeadins weiter verfolgte, fand er, dass der entstehende Farbstoff nur ein Nebenproduct ist, und dass sich das Rhoeadin dabei bis zu mehr als 90 Procent in eine isomerische, neue farblose, viel stärkere und mit der Säure verbunden bleibende organische Base verwandelt, welche er

*Rhoeagenin* nennt und zusammengesetzt fand nach der Formel  $C_{42}H_{42}NO_{12}$ . Für eine solche, die völlige Zersetzung eines relativ geringen Theils der Substanz unabhängig zur Seite habende und dadurch, wie es scheint, nothwendig bedingte isomerische Verwandlung hatte die Wissenschaft bisher noch kein Beispiel aufzuweisen.

Die Beschaffenheit des rothen Pigments und der daneben sonst noch aus dem Rhoeadin entstehenden Producte ist von Hesse noch

nicht weiter verfolgt worden, und muss also deren genetischer Zusammenhang noch genauer chemisch erforscht werden. Das rothe Pigment ist wahrscheinlich auch der rothe Farbstoff in den Mohnblumen und namentlich in den Klatschrosenblumen, welchen indessen Leo Meier (Jahresb. für 1845 S. 55) als ein Gemisch von Rhoeadinsäure und Klatschrosensäure erkannt zu haben angibt.

Dagegen hat Hesse das Rhoegenin specieller verfolgt und chemisch characterisirt.

Hat sich eine Lösung des Rhoeadins in Säuren einmal bis zur vollendeten Verwandlung roth gefärbt, so kann man sie mit Thierkohle völlig entfärben, und dann kann daraus das Rhoegenin durch Ammoniak ausgefällt und durch Umkrystallisiren mit Alkohol rein erhalten werden.

Es bildet nun kleine weisse Prismen, die sich in Wasser, Alkohol, Aether und Ammoniakliquor nur spärlich lösen, dagegen leicht lösen in Säuren und diese in keiner Weise mehr färben, wovon jedoch eine concentrirte Salpetersäure eine Ausnahme macht, indem diese das Rhoegenin zersetzt und mit gelber Farbe auflöst. Das Rhoegenin ist geschmacklos, färbt in Alkohol gelöst rothes Lackmus blau, schmilzt bei  $+ 223^{\circ}$  zu einem farblosen Liquidum, was sich dann bald bräunt und zerstört wird, es ist also nicht flüchtig und sublimirbar (wodurch es sich wesentlich von Rhoeadin unterscheidet), sättigt die Säuren vollständig und bildet damit bitter schmeckende Salze.

Das *schwefelsaure Rhoegenin* wird durch Auflösen des Rhoegenins in verdünnter Schwefelsäure gebildet. Einen Ueberschuss an Säure nimmt man durch Schütteln mit kohlensaurem Baryt weg, filtrirt und lässt freiwillig verdunsten, wobei es als eine firnissartige, klare, durch zahlreiche Risse krystallinisch aussehende Masse zurückbleibt, die sich leicht in Wasser, aber schwer in Alkohol löst, neutral reagirt und durch Eisenchlorid nicht gefällt wird.

Das *chromsaure Rhoegenin* ist der schön gelbe Niederschlag, welchen chromsaures Kali in der Lösung von schwefelsaurem Rhoegenin hervorbringt.

Das *salzsaure Rhoegenin-Quecksilberchlorid* scheidet sich aus einer Lösung des schwefelsauren Rhoegenins durch Quecksilberchlorid weiss und amorph ab, ist aber in Wasser und Säuren unlöslich.

Das *jodwasserstoffsäure Rhoegenin-Quecksilberjodid* tritt, wenn man die Lösung des schwefelsauren Rhoegenins mit Kalium-Quecksilberjodid versetzt, als ein blassgelber Niederschlag auf, der in verdünnter Mineralsäure fast unlöslich ist.

Das *salzsaure Rhoegenin-Goldchlorid* ist ein gelbes, amorphes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver.

Das *salzsaure Rhoegenin-Platinchlorid* bildet, wenn man eine Lösung vom salzsauren Rhoegenin mit Platinchlorid versetzt, einen gelben amorphem Niederschlag, der sich in Wasser und Salzsäure ziemlich auflöst.

Da sich das Rhoegenin =  $C^{42}H^{12}NO^{12}$  von dem Papaverin =  $C^{40}H^{42}NO^8$  nur durch  $2\text{C}$  unterscheidet, so glaubt Hesse, dass sich das erstere in das letztere noch einmal verwandeln lassen werde, zumal beim Kochen des Rhoeadins mit Schwefelsäure etwas Kohlensäure entwickelt wird

#### Garcinieae. Garcinieen.

*Garcinia Morella*. Das aus dem *Gummigutt* mit Alkohol ausgezogene rohe Harz ist von Hlasiwetz & Barth (Journal für pract. Chemie XCVIII, 163) mit festem Kalihydrat zusammen geschmolzen worden (in ähnlicher Art, wie Drachenblut und Storax — Jahresb. für 1865 S. 14 und 26 —), und haben sie als Verwandlungsproducte des Harzes ausser *Phloroglucin* (Jahresb. für 1861 S. 169) =  $C^{12}H^{12}O^6$  mehrere, zum Theil wie es scheint, neue Säuren erhalten, namentlich *Brenzweinsäure* =  $C^{10}H^{16}O^8$  und *Insulvitinsäure* =  $C^{18}H^{16}O^8$ , die wahrscheinlich eine isomerische Modification von Fink's Üvitinsäure und Schwanert's Insolinsäure (Jahresb. für 1863 S. 170) ist.

Die Erforschung der Producte ist noch nicht ganz beendet, und kann ich hier wegen der Einzelheiten nur auf die Abhandlung hinweisen, da sie vielmehr in den Bereich der allgemeinen Chemie gehört.

#### Myrtaceae. Myrtaceen.

*Eucalyptus globulus*. Ueber die Blätter dieser neuholländischen Myrtacee, eines Veilchenbaum genannten und 40 Meter hoch werdenden Baumes in Vandiemensland, theilt Ullersperger (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 445) einen Bericht von Salarich aus der „Espanna medica No. 346, Mai 1866 p. 245“ mit, zufolge dessen dieselben ein so ausgezeichnetes Febrifugum antiperiodicum und Anodynum betreffen, dass er Aerzte und Apotheker ernstlich auffordert, die ersteren zu Versuchen am Krankenbette und die letzteren zur Herbeischaffung und Dispositionstellung der Blätter, in welcher letzteren Beziehung man sich bis auf Weiteres in lateinischer, französischer oder italienischer (nicht deutscher) Sprache an die medicinische Academie in Barcelona zu wenden habe.

Ullersperger hält die Herbeischaffung und Anwendung der Blätter um so mehr geboten, weil Chinarinden und deren Präparate ungleich kostbarer seien und auszugehen droheten. Damit verhält es sich nun wohl nicht ganz so, aber darum könnten jene Blätter doch wohl ein currentes Heilmittel werden.

#### Erythroxyleae. Erythroxyleen.

*Erythroxyton Coca*. Die sogenannten *Cocablätter* sind von Vogl (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins VIII, 167) noch genauer, wie von Niemann (Jahresb. für 1860 S. 66) beschrieben worden,

indem er sie auch mit einem Mikroskop erforscht und histologisch characterisirt hat. Wiewohl die Resultate einer so weit getriebenen Untersuchung für Blätter nur ein wissenschaftliches Interesse haben, so theile ich sie doch auch hier mit:

Die *Blätter* sind 5 bis 6 Centimeter lang und 2 bis 3 Centim. breit, mit einem 5 M. M. langen Stiel versehen, länglich oder verkehrt eiförmig, stumpf, ganzrandig, am Rande etwas umgerollt, oben schmutzig grün, unten blasser und fast weisslich grün, bereift, sonst kahl und glatt. Ein starker Mittelnerv halbirt jedes Blatt und beiderseits desselben verläuft von der Basis bis in die Spitze des Blatts im schwachen Bogen ein feiner an der Unterfläche jedoch scharf hervortretender Seitennerv. Aus dem Mittelnerv entspringen unter fast rechten Winkeln zarte, auf der Unterseite des Blatts deutlich vorspringende Secundärnerven, welche bis zur Mitte oder bis zum äussersten Drittheil der seitlichen Blatthälfte etwas gebogen oder hin- und her-gekrümmt verlaufend, in einer Entfernung von etwa 5 M. M. vom Blattende sich gabelig theilen und zu mehr oder weniger deutlich ausgesprochenen Bogen anastomosiren. Aus diesen entspringen dann feinere Nerven, welche bis zum Rande hin ein ziemlich enges, aus polygonalen Massen bestehendes Netzwerk bilden. Ein ähnliches dichtes Netzwerk nehmen die von den Secundärnerven begrenzten Segmente ein. Sonst sind die Blätter dünn, steif und sehr zerbrechlich. Sie riechen schwach aromatisch, schmecken etwas bitter und ein eigenthümliches Brennen im Munde und Schlunde zurücklassend. Mit heissem Wasser geben sie ein schön gelbes und klares Infusum, welches erquickend aromatisch riecht und adstringirend bitter, aber mit Milch und Zucker versetzt sehr angenehm schmeckt, und Vogl zieht diesen Thee zum täglichen Gebrauch dem chinesischen Thee vor. Ein Decoct von den Blättern ist trübe und goldgelb, und nach dem Auskochen mit Wasser geben die Blätter mit Alkohol noch einen gesättigt gelben Auszug. Das alkoholische Decoct ist bräunlich gelb. Das Infusum der Blätter mit Wasser wird durch Eisensalze schmutzig grün gefällt.

Die Oberhaut der *Oberseite* der Blätter wird von unregelmässig polygonalen tafelförmigen Zellen gebildet, deren Seitenwände zahlreiche Porenkanäle besitzen; eine nicht sehr starke Cuticula deckt sie; Stomata fehlen ganz. Unter dieser Oberhaut folgt eine einfache Schicht von senkrecht zu dieser gestellten, kurz cylindrischen, dünnwandigen Chlorophyllzellen. Auf die Fläche jeder Oberhautzelle entfallen etwa 12 bis 15 dieser letzteren. Das übrige Mesophyll ist ein schwammiges Gewebe mit grossen Lücken, die von unregelmässig ästigen Zellen gebildet werden. In diesen Zellen findet sich Blattgrün neben Stärke- und Gerbstoff-Körnchen, so wie hier und da ausserdem ein Oeltröpfchen als Inhalt vor. Die durch dieses schwammige Gewebe sich ziehenden Gefässbündel bestehen aus wenigen, nicht dickwandigen Spiroiden und zahlreichen, dickwandigen, verholzten, gelben, getüpfelten, häufig gebogenen und selbst ästigen Prosenchymzellen, welche von sehr dünnwandigen,

engen und unverholzten Faserzellen begleitet werden. Von diesen ist ein Theil durch zarte Querwände in eine Anzahl über einander stehender Flächen getheilt, von denen jedes einen Krystall erhält; die übrigen nicht gefächerten Faserzellen sind zum Theil Cambiform und zum Theil Cambium. In den stärkeren Nerven finden sich als Begleiter der Spiroiden zahlreiche Holzparenchymzellen und starke Bündel langer Bastfasern. Die vorhin erwähnten Krystalle, welche sich auch hin und wieder in einzelnen Zellen des Chlorophyllgewebes dicht unter der Oberhaut finden, sind meist rhomboederförmig, zuweilen als Zwillinge und gehören ins klinorhombische System. Wasser, Alkohol und Aether lösen sie nicht, aber wohl verdünnte Schwefelsäure unter Entwicklung von Gasblasen und Bildung spiessiger Krystalle. Sie sind offenbar oxalsaurer Kalkerde (womit aber die Gasblasen nicht stimmen). Die Oberhaut der *Blattunterseite* wird aus polygonalen tafelförmigen Zellen zusammengesetzt, deren Aussenwand besonders stark verdickt und papillös hervorgewölbt ist. Die sehr kleinen Spaltöffnungen liegen in der Ebene der Epidermiszellen, welche eine dicke Cuticula überzieht. Der in den Mesophyllzellen, so wie in den Aestchen der Pflanze (in der Rinde, in den Markstrahlen und in zerstreuten Zellen des Marks) vorkommende Gerbstoff nimmt durch Eisensalzlösungen eine olivengrüne Farbe an.

Den meist unbeschädigten Cocablättern des Handels finden sich gewöhnlich mehr oder weniger gefaltete und zerbrochene Blätter, Stücke von jüngeren Aestchen und Bruchstücke von älteren mit Flechten bedeckten Aesten, seltener die Samen der Mutterpflanze beigemengt.

Die *Aestchen* sind rothbraun, zusammengedrückt, mit entfernt stehenden oder fast dachziegelförmig angeordneten, strohgelben, schuppenartigen Nebenblättern versehen. An Aststücken, welche noch Blätter tragen, sind diese Nebenblätter intraaxillar.

Die *Samen* sind etwa 11 M. M. lang, eiförmig, eckig, braun gefärbt, und besitzen einen weissen knorpeligen Eiweisskörper, dessen Zellen componirte Stärkekörnchen führen und in dessen Achse der Embryo liegt.

#### Rhamneae. Rhamneen.

*Rhamnus Frangula.* An die früheren Untersuchungen der *Faulbaumrinde* von Buchner, Binswanger und Winckler (Jahresb. für 1850 S. 44; 1853 S. 61 und 1865 S. 57) schliessen sich jetzt neue, welche auf Dragendorff's Veranlassung und unter dessen Leitung von Kubly (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 160) ausgeführt worden sind, und welche hauptsächlich den Zweck hatten, aus dieser, bekanntlich der Rhabarber und den Sennesblättern höchst ähnlich purgirend wirkenden Rinde den wirksamen Bestandtheil zu isoliren und denselben sowohl chemisch zu characterisiren als auch pharmacologisch festzustellen, wie solches bisher noch nicht geschehen war, und es hat sich dabei herausge-

stellt, dass er darin eben so wenig wie in den Senneblättern einen vermutheten Gehalt an Chrysophansäure betrifft, dass er auch nicht das von Buchner und Binswanger in der Faulbaumrinde gefundene

*Rhamnozanthin* ist, welches Casselmann (Jahresb. für 1857 S. 64) zuerst rein darstellte, dann genauer chemisch characterisirte und

*Frangulin* nannte, sondern dass er von einem eigenthümlichen, in seiner elementaren Zusammensetzung sowohl Schwefel als auch Stickstoff einschliessenden Glucosid ausgemacht wird, welches daher als ein Seitenstück zu der Cathartinsäure in den Senneblättern (S. weiter unten den Artikel „Senna“) auftritt, möglicherweise aber auch damit identisch seyn kann, worüber Kubly jedoch noch nicht zu entscheiden wagt, weil ihm die Reindarstellung nicht in so weit gelingen wollte, um sicher zu erfahren, ob die Verschiedenheiten, welche es von der Cathartinsäure darbot, durch fremde Beimengungen bedingt würden. Diesem Glucosid hat er daher auch noch keinen kennzeichnenden Namen gegeben, aber er hat es schon in so weit rein darzustellen gelehrt, dass es wenigstens als die zweckmässigste Arzneiform aus der Faulbaumrinde erscheint, die wir bis auf Weiteres

*Frangulasäure* nennen können, und über welches ich weiter unten noch ein Mehreres anführen werde.

Kubly hat ferner die Angabe von Casselmann bestätigt gefunden, dass das oben angeführte Frangulin neben einem amorphen, harzigen Farbstoff vorzugsweise in der älteren Rinde der Zweige, dagegen wenig oder gar nicht in der jüngeren Rinde vorkommt, und endlich hat er in der Faulbaumrinde noch ein zweites, nicht purgirend wirkendes Glucosid gefunden und chemisch characterisirt, welches er

*Avornin* genannt hat, von *Avornus* oder dem Namen, womit Petrus Crescentius den Faulbaum belegte, in Folge dessen die Rinde desselben einst auch unter der Bezeichnung „Cortex Avorni“ bekannt war.

Die vorhin erwähnte *Frangulasäure* wird auf folgende Weise erhalten: Die zerschnittene Faulbaumrinde wird in einer zinnernen Büchse mit heissem Wasser übergossen, im Wasserbade damit  $\frac{3}{4}$  Stunden lang digeriren gelassen, der entstandene Auszug abfliessen gelassen und ausgepresst, filtrirt und im Lenz'schen Vacuum-Apparat bis zur Syrupconsistenz verdunstet. Versetzt man nun dieses dickflüssige Extract mit einem gleichen Volum 94volumprocentigen Alkohol, so scheiden sich daraus so wenige Flocken von Schleim und anderen unwesentlichen Substanzen ab, dass ihre Abfiltration, wenn es sich um die Bereitung der Frangulasäure für eine medicinische Anwendung handelt, kaum nöthig erscheint, aber sonst geschehen muss. Darauf setzt man so viel absoluten Alkohol hinzu, bis dadurch keine Ausscheidung mehr erfolgt, und diese betrifft nun die für medicinische Zwecke hinreichend reine Frangulasäure so reichlich, dass sie von dem getrockneten Extract etwa

die Hälfte im Gewicht beträgt. Sie ist an der Luft sehr veränderlich, indem sie rasch eine dunklere Farbe annimmt, und muss sie daher sogleich nach ihrer Ausscheidung einige Male mit Alkohol abgewaschen, auf einem Teller ausgebreitet und unter einer Glasglocke über Schwefelsäure getrocknet werden, wobei sie als eine schwammige, aussen bräunliche und innen grünlich weisse Masse zurückbleibt. Sie löst sich leicht in Wasser, die Lösung reagirt schwach sauer und scheidet mit Salzsäure graulichweisse Flocken ab. Sie gibt nach dem Trocknen bei  $+ 110^{\circ}$  nur 5,77 Proc. Asche, welche grösstentheils aus phosphorsaurem Kalk- und Talkerde mit nur sehr wenig kohlensaurem Kalk besteht, woraus folgt, dass die Frangulasäure in der Rinde grösstentheils frei vorkommt (während die Cathartinsäure in den Sennesblättern grösstentheils an Kalk- und Talkerde gebunden enthalten ist). Die Frangulasäure ist fast geschmacklos, färbt beim Kauen den Speichel stark braun, und 0,5 bis 0,6 Grammen davon bringen gewöhnlich im Laufe von 10 bis 15 Stunden 2 flüssige Stuhlgänge hervor, denen nur ein unbedeutendes Leibschneiden vorhergeht, während die von dieser Frangulasäure abgeschiedene Alkohol-Flüssigkeit kaum eine Wirksamkeit besass und dafür das Avornin enthielt.

Zur weiteren Reinigung behandelte Kubly dann diese Frangulasäure in ähnlicher Weise, wie die Cathartinsäure, indem er ihre Lösung mit Salzsäure versetzte, die dadurch ziemlich reichlich sich ausscheidenden graulichen Flocken mit Wasser auswusch, dann in heissem 60volumprocentigen Alkohol löste, die Lösung mit absolutem Weingeist ausfällte und diesen Niederschlag nun im luftleeren Raume trocknete. Er bildete dann harte schwarze Stücke, welche sich der Cathartinsäure ganz ähnlich verhielten, von denen aber erst 0,3 Grammen 2 breiige Stuhlgänge bewirkten, wozu von der Cathartinsäure nur 0,1 Gramm erforderlich war. Inzwischen sieht man daraus doch, dass Kubly jetzt eine viel reinere Frangulasäure erzielt hatte, weil sie ungefähr doppelt so stark wirkte, wie die vorhergehende, und ohne nun noch weitere Reinigungen damit vorzunehmen unterwarf er sie einer Elementar-Analyse, und er erhielt dabei die Procentzahlen der Grundstoffe darin, welchen ich hier die der Cathartinsäure zur Seite stelle:

	Frangulasäure.		Cathartinsäure.
Kohlenstoff	57,602	57,52	57,628
Wasserstoff	5,453	5,36	5,228
Stickstoff	0,616	1,04	1,485
Schwefel	0,514	0,58	0,891
Sauerstoff	32,815	35,00	34,768

Wenn diese Zahlen nun auch einander sich nähern, so können sie doch noch keine Identität ausweisen, und hat Kubly daher auch keine Formel für die Frangulasäure darnach berechnet.

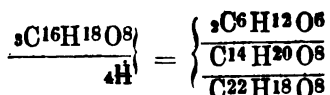
Das oben aufgeführte Avornin wird erhalten, wenn man die vorhin bezeichnete Alkohol-Flüssigkeit mit Aether versetzt, bis dadurch keine Abscheidung mehr erfolgt, nach dem Absetzen der-

selben die Flüssigkeit klar abgiesst, von dieser den Alkohol und Aether abdestillirt, den Rückstand auf dem Wasserbade weiter einengt, und das zurückbleibende Extract so oft wiederholt mit kaltem Wasser behandelt, bis sich dieses nicht mehr damit färbt. Zur weiteren Reinigung wird das Extract dann 2 Mal nach einander in 50volumprocentigem Weingeist aufgelöst und aus dieser Lösung nach einer gewissen Concentrirung mit Wasser wieder niedergeschlagen. Bei dieser Ausfällung erscheint das Avornin in gelbbraunen Flocken, die im luftleeren Raume zu bräunlich gelben, leichten und porösen Massen eintrocknen. Beim Trocknen auf einem Wasserbade erhält man es in dunkelbraunen fast schwarzen Massen, ohne dass eine Veränderung darin eingetreten wäre, indem die dunklere Farbe nur von hartnäckig zurückgehaltenen Wasser herrührt, in Folge dessen sie schon unter  $+ 100^{\circ}$  schmelzen, während das völlig entwässerte Avornin erst bei  $+ 175^{\circ}$  schmilzt.

Das Avornin bildet nach dem Trocknen im luftleeren Raume leichte, poröse und bräunlich gelbe Massen, schmilzt bei  $+ 175^{\circ}$ , ist unlöslich in Wasser, erweicht aber beim Erhitzen damit und färbt dasselbe gelb. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blutrother Farbe und Wasser scheidet es daraus zersetzt in missfarbigen Flocken wieder ab. Von Aether, Benzin und Terpenthinöl wird es nicht aufgelöst, dagegen leicht von absolutem und starkem, namentlich aber von 40 bis 60 volumprocentigem Alkohol. Es scheint eine amorphe schwache Säure zu seyn, indem die Lösung in Alkohol schwach Lakmus röthet und es Verbindungen mit Metalloxyden eingeht, aber es bildet auch damit keine krystallisirte Verbindungen. Aus einer Lösung in Alkohol wird es auch durch Aether nicht gefällt. Beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt es und wird dann unter Entwicklung gelber Dämpfe zerstört. 0,3 Grammen davon zeigten noch keine purgirende Wirkung. Von Ammoniak und fixen Alkalien wird es mit einer braunrothen und bei Ueberschuss von denselben mit einer fast ganz rothen Farbe aufgelöst. Die gesättigte Lösung in Ammoniakliquor gibt mit salpetersaurem Silberoxyd einen flockigen rothbraunen und beim Erhitzen schwarz werdenden Niederschlag; mit schwefelsaurem Kupferoxyd und Kobaltoxyd eine rothbräunliche Fällung; mit essigsäurem Bleioxyd einen rothbraunen Niederschlag, der sich in Essigsäure mit gelber Farbe löst; mit Chlorbarium und Chlorcalcium kleine rothe Flocken; mit Brechweinstein einen sehr kleinflockigen rothbraunen Niederschlag, dagegen mit Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid keine Reaction. Das Avornin enthält weder Schwefel noch Stickstoff, und es zeigte sich bei der Elementar-Analyse nach der Formel  $C^{16}H^{18}O^8$  oder  $= C^{16}H^{14}O^6 + 2H$  zusammengesetzt, weil sich die Verbindung davon mit Silberoxyd  $= C^{16}H^{14}O^6 + 2Ag$  herausstellte.

Das Avornin ist ein Glucosid und spaltet sich, wenn man die Lösung desselben in 50volumprocentigem Alkohol mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volums Salzsäure von 1,16 spec. Gewicht einmal aufkocht, nach





in 2 Atome Traubenzucker, 1 Atom eines amorphen Harzes =  $C^{14}H^{20}O^8$  und in 1 Atom einer neuen Säure, welche Kubly

*Avorninsäure* =  $C^{22}H^{18}O^8$  genannt hat. Die einmal aufgekochte Flüssigkeit giebt mit Wasser einen schön gelben flockigen Niederschlag, den man abfiltrirt, auswäscht und im luftleeren Raume trocknet. Behandelt man ihn dann wiederholt mit Aether, so bleibt schliesslich das amorphe Harz in kleiner Menge zurück (in Folge welcher es nicht weiter untersucht wurde), während sich die Avorninsäure auflöst und, wenn man aus der Lösung den Aether grösstentheils abdestillirt, das rückständige Liquidum mit ein wenig Alkohol versetzt und nun freiwillig verdunsten lässt, im reinen Zustande wieder ausscheidet.

Diese Säure bildet leichte, aus durchscheinenden, morgenrothen und ziemlich biegsamen Nadeln bestehende Massen, ist unlöslich in kaltem Wasser, färbt siedendes Wasser röthlich, löst sich leicht in Alkohol und Aether, weniger leicht in Chloroform. Die Lösung in Alkohol reagirt schwach sauer und wird durch Bleizucker in kleinen röthlichen Flocken gefällt. Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit dunkelblutrother Farbe aufgelöst und durch Wasser in gelben Flocken, anscheinend unverändert, wieder gefällt. Sie schmilzt bei  $+ 268^\circ$ , sublimirt sich darüber in gelben Dämpfen mit partieller Zersetzung. Rauchende Salpetersäure löst sie mit röthlich gelber Farbe auf, und beim Erhitzen tritt eine heftige Reaction ein, ohne dass sich dabei etwas abscheidet. Ammoniakliquor und kaustische Alkalilauge lösen sie mit prachtvoll purpurrother Farbe auf und Säuren scheiden aus der Lösung gelbe, gallertartige Flocken ab. Die neutrale Lösung in Ammoniakliquor wird durch die meisten Metallsalze vollständig in rothen Flocken gefällt.

Ob diese Avorninsäure zu Buchner's Rhamnoxanthin in irgend einer Beziehung stehe, hält Kubly wohl für wahrscheinlich, aber noch nicht als erwiesen. Er hält es ferner für nicht unmöglich, dass diese Avorninsäure in der Rinde schon theilweise aus Avornin entstanden vorkomme, und dass vielleicht auch das Rhamnoxanthin von Buchner ein Gemenge von Avorninsäure und dem Frangulin von Casselmann betreffe.

Die *Faulbaumrinde* ferner ist Debes (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 10) mit der Rinde von *Prunus Padus* verwechselt vorgekommen. Es fiel demselben eine aus einer Apotheke, vielleicht nach ärztlicher Verordnung, verabreichte Thee-Mischung in die Hände, worin er ausser geringen Mengen von Kümmel, Anis, Sternanis, Schlüssel- und Schlehenblüthen, etwa 5 Procent Pomeranzenschalen, 12,5 Proc. indische Sennesblätter und als Hauptgewichtstheil (nach jenen Angaben also zu etwa 80 Proc.) eine zerschnittene Rinde fand, welche wiederum für diese 80 Theile aus 25 Theilen

Faulbaumrinde und 55 Theilen (also mehr als aus  $\frac{2}{3}$ ) Ahlkirschenrinde gemengt war. Dieses Ergebniss liess natürlich die Frage aufwerfen, ob die Theemischung wirklich der Vorschrift entsprach, oder ob die Ahlkirschenrinde nur als Verwechslung zu der Faulbaumrinde gekommen sei?

Das Letztere schien Debes am wahrscheinlichsten, indem ihm schon früher einmal ein Kräutersammler die Ahlkirschenrinde mit der festen Versicherung ihrer Echtheit dafür geliefert hatte. Daher verfasste er selbst ein Recept für den Thee, welches nur Cortex Rhamni Frangulae forderte, und liess es durch einen Dritten in derselben Apotheke machen, aus welcher jener die Ahlkirschenrinde enthaltende Thee verabreicht worden war. Und in der That war der daraus erhaltene Thee völlig identisch mit dem anderen, die starke, aber vielleicht nicht absichtliche Verwechslung der Faulbaumrinde mit der Ahlkirschenrinde also factisch aufgedeckt.

Debes führt dann die pharmacognostischen Merkmale und chemischen Reactionen sehr ausführlich und tabellarisch vergleichend auf, welche zur Unterscheidung beider Rinden von ihm selbst, von Dulk, Binswanger, Geiger, Döbereiner, Kosteletzky und Sobernheim bemerkt und aufgestellt worden sind. Aber bei der in den neueren Lehrbüchern gegebenen und hinreichend genauen Charakteristik beider Rinden halte ich es für genügend, auf diese wirklich noch in neuester Zeit (!) vorgekommene Verwechslung aufmerksam gemacht zu haben.

#### Euphorbiaceae. Euphorbiaceen.

*Rottlera tinctoria*. Einige Verhältnisse und die phytohistologische Beschaffenheit der sogenannten

*Kamala* sind von Vogl (Buchn. N. Repert. XV, 4) in ähnlicher Art, wie von Flückiger (Jahresber. für 1864 S. 99), aber weit eingehender erforscht und insbesondere die letztere sehr ausführlich beschrieben worden. In ersterer Beziehung hebe ich hier nur das Verhalten der Kamala gegen mehrere Lösungsmittel hervor:

Die Kamala färbt Wasser, concentrirte Essigsäure, verdünnte Schwefelsäure und concentrirte Salzsäure beim Schütteln in der Kälte so gut wie gar nicht, siedendes Wasser und Ammoniakliquor dagegen gelb, siedende Essigsäure, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure nur gelblich, kohlen saure Alkalien und besonders Aetzkali schön braunroth, aber Alkohol, Aether, Benzin und ätherische Oele hellgelb.

Bei der mikroskopischen Untersuchung erkannte Vogl die Kamala ebenfalls als ein Haufwerk von eigenthümlichen Drüsengebilden und denselben mechanisch beigemischt 1) eine grosse Menge von gebüschelten Haaren; 2) eine ansehnliche Menge von Sandkörnchen; dagegen in geringer Menge: 3) kleine, fast quadratische Zellen mit braunem oder gelbem, in Alkohol und Aether löslichen Inhalt und derben getüpfelten Wandungen, die sich nach der Behandlung mit einer siedenden Lösung von Kali in Alkohol

durch Schwefelsäure und Jodlösung blau färben. Dieselben sind meist zu flachen Gruppen vereinigt und gehören wohl der Oberhaut des Pericarpiums der *Rottlera tinctoria* an; 4) rundliche oder längliche oder ganz unregelmässige Steinzellen mit blassgelben von Porenkanälen durchsetzten Wänden. Sie sind meist mit Luft erfüllt oder mit einem braunen harzigen Wandbeleg versehen, gewöhnlich zu rundlichen Gruppen vereinigt und scheinen den tieferen Schichten des Pericarpiums anzugehören; 5) Stücke von der Epidermis, welche aus langgestreckten Zellen mit buchtigen und blassgelben Wandungen besteht, die zahlreiche Spaltöffnungen besitzen; 6) Bruchstücke von netzförmigen Spiroiden und dickwandigen Baströhren, die von Porenkanälen horizontal durchbrochen sind; 7) einzelne kugelige Pollenkörner mit feinstacheliger Oberfläche und Narbenpartien und 8) Insectentheile (Füsse, Schmetterlingsschuppen).

Die *Drüsen* betreffen die wirksame und eigentlich *Kamala* genannte Substanz. Ihre Gestalt vergleicht Vogl mit der eines Turbans (nach der weiter unten vorkommenden Zeichnung kann sie leichter fasslich mit der einer Himbeere verglichen werden), indem sie zwei Flächen zeigen, wovon die untere abgeflacht und im Mittelpunkte nabelförmig eingezogen erscheint, und die obere mehr oder weniger stark stumpfkegelförmig gewölbt und mit halbkugeligen Hervortreibungen bedeckt ist. Beide Flächen gehen mit einem abgerundeten, im Umfange elliptischen, ovalen, stumpf-dreieckigen oder kreisrunden Rande in einander über. Die Drüsen besitzen eine granatrothe, braunrothe oder orange gelbe Farbe, sind gewöhnlich am Rande durchscheinend, aber sonst undurchsichtig und glänzend, zeigen auf ihrer unteren Fläche in der Regel eine Rosette von nach aussen verbreiterten und abgerundeten, gegen das Centrum keilförmig verschmälerten schwarzen Stellen und haben eine Länge von 0,024 bis 0,036, eine Breite von 0,018 bis 0,024 und eine Höhe von 0,012 Wiener Linien. Schon beim leichten Druck auf das Deckgläschen zerspringen sie, ähnlich gewissen Stärkekörnchen, in eckige Stücke. Beim genauen Beobachten erkennt man darunter auch noch einzelne hellgelbe, meist kleinere und durchsichtige Drüsen, die beim Druck nicht zerspringen, sondern vielmehr zerdrückt werden, und welche sich bei starker Vergrösserung als mit einer hellgelben und das Licht stark brechenden Flüssigkeit erfüllte Blasen darstellen, die mehr oder weniger deutlich, von letzterer umgeben, kleine keulenförmige, zu einer Rosette oder einem Köpfchen vereinigte Zellen erkennen lassen. In seltenen Fällen bemerkt man bei diesen letzteren Drüsen in deren nabelförmiger Einsenkung eine kurze Stielzelle oder den Rest derselben. Diese durchsichtigen hellgelben Drüsen sind ohne Zweifel die ersten Entwicklungsstufen für die undurchsichtigen rothen.

Lässt man während der Betrachtung unter einem Mikroskop etwas von einem ätherischen Oel, besonders aber von Benzin hinzufließen, so hebt sich von jeder Drüse unter Ausdehnung derselben eine anfangs braungelbe, ziemlich starke, deutlich doppelt

contourirte, wellig gebogene, nach und nach dünner werdende Hülle ab; innerhalb derselben und vor ihr, wie von einer Blase eingeschlossen, erscheint eine verschiedene Anzahl (16 bis über 40) von sehr dünnwandigen, mit einer gelblichen und stark lichtbrechenden Flüssigkeit oder mit Luft gefüllten, keulenförmigen und zu einem Köpfchen vereinigten Zellen; der Raum zwischen diesen letzteren und der Hülle ist mit einer in Lösung begriffenen, anfangs bräunlichen, doch rasch in eine hellgelbe Flüssigkeit übergehenden Masse ausgefüllt. Zuweilen sieht man die Hülle platzen und gelbe ölige Tropfen aus ihr hervorbrechen. Aehnlich wirken Alkohol, Aether und Chloroform, wiewohl das letztere eine braunrothe Lösung hervorbringt. Concentrirte kalte Kalilauge bewirkt äusserst energisch eine rothbraune Lösung der zwischen der Hülle und den Zellchen abgelagerten Masse, in Folge dessen die Hülle sich rasch und mächtig entfaltet, prall wird, platzt und häufig in mehrere Fetzen zerreist, an denen Gruppen von Zellchen hängen, während sich die Lösung der zwischen gelagerten Substanz in der Kalilauge vertheilt. Der Inhalt der Zellchen wird dabei hellgelb, deutlich flüssig erscheinend, und beim leisen Druck auf das Deckgläschen lassen sich die Zellchen leicht isoliren, welche dann keulenförmig erscheinen, 0,0072 bis 0,0096 W. Linien lang und höchstens bis zu 0,0024 W. Linien breit sind, und welche farblose, zarte und scharf begrenzte Wände haben; beim längeren Einwirken der Kalilauge werden die letzteren hellgelb, wie gekörnelt und dann beim Erwärmen gewöhnlich aufgelöst. Nach anhaltendem Kochen mit Kalilauge findet man statt der früheren Drüsen nur farblose, zusammengefallene, faltige oder buchtige, auf der Oberfläche häufig ein Netzwerk zeigende Bläschen, welche grösstentheils blos ölige rothbraune Tröpfchen einschliessen, seltener an ihrem Grunde die ganz klein und fast unendlich gewordenen Zellenköpfchen. — Beim längeren Digeriren mit Alkohol liefern die Drüsen eine schön rothbraune Lösung, welche Papier durchschlägt und dasselbe dabei intensiv gelb färbt, und die Drüsen selbst zeigen sich dann unter dem Mikroskop grösserentheils bis auf die, zu einem farblosen, faltigen und eingeschrumpften Bläschen reducirte äussere Hülle aufgelöst, zum Theil aber auch in der Art verändert, dass innerhalb der farblosen faltigen Hülle noch das Zellenköpfchen erkennbar ist; die Elemente des letzteren zeigen hierbei äussert zarte, farblose und eine hellgelbe, stark lichtbrechende und durch Chloroform verschwindende Flüssigkeit umschliessende Wände. Die so behandelten Drüsen nehmen mit Schwefelsäure und Jodlösung nach etwa 24 Stunden eine blaue Färbung der Zellenmembranen an, während die Hüllmembran sich braun färbt. Durch Chlorzink-Jod konnte diese Zellstoff-Reaction an den Zellchen nicht hervorgebracht werden. — Durch längere Digestion der Drüsen mit einer Lösung von Kali in Alkohol entsteht eine dunkel braunrothe und zuletzt fast schwarzbraune Lösung, die auf einem Filtrum, indem sie beim Durchgehen das Papier gelbbraun färbt, nur einen geringen Rückstand übrig lässt, der grösstentheils aus unorganischen Substanzen

(Sand etc.) und den schon erwähnten Haaren besteht, und nur mühsam konnten darin bei einer sehr starken Vergrösserung und schiefer Beleuchtung einzelne sehr kleine Drüsen erkannt werden, welche innerhalb der farblosen und fast unsichtbaren Hülle die schon wiederholt erwähnten, völlig leeren Zellenköpfchen mit äusserst dünnen Zellenwänden enthielten. Nach Neutralisation mit Essigsäure tritt durch Schwefelsäure und Jodlösung sogleich eine schöne blaue Färbung der Zellenmembran ein, während die Hüllmembran eine braungelbe Färbung erfährt. Dabei erkennt man deutlich einzelne von ihrer äusseren Hülle völlig befreite, intensiv blau gefärbte Zellenköpfchen im Gesichtsfelde umherschweben, andere schleppen einen Rest der braun gefärbten Hülle mit und, wo diese unverletzt erhalten war, lag sie dem Zellköpfchen dicht an. Concentrirte Schwefelsäure löst die Zellenmembranen und Chromsäure ausser denselben auch die Aussenhülle sehr rasch auf. Hat die concentrirte Schwefelsäure eine Zeitlang auf die Drüsen eingewirkt, so findet man anstatt derselben farblose, runde und buchtige Blasen, mit gelbbraunem körnigem Inhalte, und auf Zusatz von Jodlösung färbt sich die Hülle braun. Dagegen werden die Drüsen nicht auffallend verändert durch siedende verdünnte Schwefelsäure, durch eine längere Einwirkung von Ammoniakliquor, Chlorzink-Jod, von concentrirter Salpetersäure, Salzsäure und von Chromsäure.

Werden ferner nach dem von Schacht für Pollenkörner, Sporen etc. angegebenen Verfahren die Kamala-Drüsen mit einer dicken Lösung von Gummi arabicum auf einer Korkplatte ausgestrichen, darauf mit jener eintrocknen gelassen, aus der rückständigen Masse feine Schnitte verfertigt und diese unter Wasser mit einem Mikroskop untersucht, so findet man unter ihnen leicht solche, welche von einer verhältnissmässig starken, von deutlichen Contouren begrenzten Membran umgeben, eine homogene, goldgelbe, glänzende Masse zeigen, in welcher die kreisrunden Durchschnittsflächen von Zellen eingebettet liegen, deren scharf begrenzten, gelbgefärbten und wie geschichtet erscheinenden Wände entweder einen homogenen gelben und stark lichtbrechenden Inhalt oder einen braunen Wandbeleg, innerhalb welchem sich eine Luftblase befindet, umschliessen. Aus einzelnen Zellenöffnungen treten hellgelbe öartige Tropfen hervor. Eben so häufig bemerkt man Schnittflächen, welche der Länge nach halbirte oder schief durchschnittene Zellen zeigen. Lässt man dann einen Tropfen Alkohol oder Aether oder ätherisches Oel einwirken, so tritt zunächst ein Aufquellen in allen Theilen des Schnittblättchens ein, wobei im ersten Moment die Schichtungen um die Zellen-Oeffnungen deutlicher und auch die Grenzmembranen klar geschichtet erscheinen; darauf lösen sich allmählig die Schichten zugleich mit der zwischen den Zellen-Oeffnungen gelegenen Masse und dem Wandbelege der Zellenwände; die letzteren so wie die Grenzmembran werden immer dünner, endlich farblos, und zuletzt entziehen sie sich meist vollkommen dem Auge.

Aus den so beobachteten Erscheinungen zieht Vogl nun die folgenden Schlüsse:

1. Die Kamaladrüsen gehören zu den Organen, welche Unger zusammengesetzte äussere Drüsen nennt. Jede Drüse besteht aus einer derben Hülle, die eine verschiedene Anzahl von keulenförmigen und zu einem Köpfchen vereinigten Zellen umschliesst, welche in einer structurlosen Masse eingebettet liegen.

2. Die ursprünglich braune Hüllmembran wird durch Alkohol, Benzin, Chloroform etc. farblos und dünn, ist vollkommen nur in Chromsäure löslich, und scheint daher wesentlich aus *Cutin* zu bestehen, das mit einer harzigen Substanz infiltrirt ist. In Bezug auf die von ihr eingeschlossenen Zellen ist sie als *Cuticula* aufzufassen.

3. Die innerhalb der Hüllmembran zwischen den Zellen abgelagerte structurlose Masse, welche in Alkohol, Aether, ätherischen Oelen und Benzin mit gelber, aber in Chloroform und Kalilauge mit braunrother Farbe löslich ist, gehört daher wahrscheinlich in die Gruppe der harzigen Farbstoffe, und stellt sie hier eine Inter-cellularsubstanz dar.

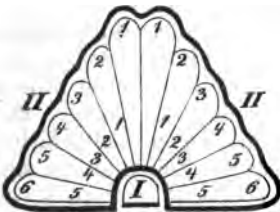
4. Die in mehreren übereinander gestellten Rosetten zu einem Köpfchen vereinigten Zellen besitzen ursprünglich eine Membran, welche die Reaction der Cellulose gibt; sie ist aber mit einem harzigen Stoff infiltrirt und verwandelt sich schliesslich in einen solchen, der völlig mit der eben erwähnten Inter-cellularsubstanz übereinstimmt. Der Inhalt der Zellen ist ursprünglich eine stark lichtbrechende, in Kalilauge und Chloroform leicht, aber in Alkohol erst nach längerer Einwirkung lösliche Flüssigkeit, welche zu einem Wandbeleg der Zellen erstarrend in die Substanz der verharzten Zellwand respective der Inter-cellularsubstanz übergeht, wobei gleichzeitig die Mitte der Zellen von Luft eingenommen wird.

Wegen der indifferenten Beschaffenheit dürften der Zelleninhalt und die Inter-cellularsubstanz vielleicht im Wesentlichen das von Anderson (Jahresb. für 1858 S. 74; für 1860 S. 73 und für 1863 S. 53) aufgestellte *Rottlerin* =  $C^{22}H^{20}O^6$  betreffen, ja alle Erscheinungen sprechen dafür, dass auch die Inter-cellularsubstanz anfangs mit dem Zelleninhalte identisch sey und mit der von demselben infiltrirten Zellenwandung die Harzmetamorphose eingehe, wie auch der Zelleninhalt selbst später derselben unterliege. Denn so erklärt sich Vogl die anfangs beschriebenen hellgefärbten, durchsichtigen und noch mit flüssiger, von dem Zelleninhalte nicht unterscheidbarer Inter-cellularsubstanz versehenen, vereinzelt auftretenden Drüsen als frühere Stadien des Bildungs- oder vielmehr eines Entbildungs-Processes, und offenbar sind es dieselben Drüsen, welche mit ihren membranösen Bildungen der anhaltenden Digestion mit alkoholischer Kalilauge widerstehend als sparsamer Rückstand der erhaltenen Lösungen aufgefunden werden und die deutlichsten Zeichen der Anwesenheit von Zellstoff geben, während die übrigen, worin die angedeutete Metamorphose vollendet war, von

der heissen weingeistigen Kalilauge mehr oder weniger spurlos aufgelöst werden.

Die Bildungsweise der Kamaladrüsen dürfte auch über die Entstehung und Bedeutung der vorhin als Intercellularsubstanz bezeichneten Masse eine Erklärung gewähren, wiewohl uns hier eine Beobachtung darüber an der lebenden Pflanze abgeht. Inzwischen scheint doch wegen der Form, des Bau's und der sonstigen Verhältnisse die Entwicklungsgeschichte der Drüsen sich am wahrscheinlichsten folgendermaassen zu verhalten:

Das Vorhandenseyn einer deutlichen Stielzelle an einzelnen, einer früheren Bildungsstufe angehörigen Drüsen möchte vielleicht darauf hindeuten, dass sämtliche Drüsen ursprünglich mit einer solchen versehen waren, um schliesslich sich von derselben loslösend, die Fruchtoberhaut in Gestalt eines Pulvers zu bedecken. Diese Stielzelle kann als Tochterzelle einer Oberhautzelle angesehen werden; sie selbst fungirt anfangs als Mutterzelle, indem sie durch horizontale Theilung in 2 über einander stehende Zellen zerfällt, von denen die untere zur definitiven Stielzelle, die obere zur Urmutterzelle der eigentlichen Drüse wird. In dieser entstehen nun zunächst durch senkrechte Theilung vier Tochterzellen, welche sich in tangentialer Richtung weiter theilend, einerseits die 4 obersten (mittelsten) Zellchen des Zellenköpfchens der Drüse, anderseits 4 neue Mutterzellen für die weiteren tieferen Zellchen liefern. Aus denselben gehen durch Theilung in radialer Richtung die Zellchen des nächsten Quirls und aus diesem wiederum durch tangentialer Theilung die Mutterzellen für die folgenden Zellenquirls hervor. In dieser Art, durch wechselnde Theilung in radialer und durch auf dieser senkrechten Richtung, wovon die erstere jedes Mal die Zahl der in einem Quirl oder einer Rosette des Köpfchens stehenden Zellchen vermehrt, die letztere dagegen die für die nächstfolgende Rosette bestimmten Mutterzellen abscheidet, dauert die Bildung des Zellenköpfchens in centrifugaler Richtung fort, bis die Zellenbildungs-Thätigkeit erschöpft ist. Darnach sind in jedem Köpfchen die obersten Zellchen die ältesten; die untersten dagegen die jüngsten.



Die nebenstehende Zeichnung, welche einen senkrechten Durchschnitt durch eine Drüse darstellt, bezweckt den geschilderten Zellenbildungs-Vorgang zu veranschaulichen: I bedeutet dabei die Stielzelle, und II ihre Schwesterzelle, welche zur Urmutterzelle des Zellenköpfchens wird. Die

in die Zellchen eingeschriebenen Zahlen deuten die Richtung der Bildung und die gegenseitige Verwandtschaft der Zellchen an.

Durch die gewiss rasch auf einander folgenden Theilungsvorgänge wird eine Menge von Mutterzellenmembranen geliefert, welche zerfallend und sich verflüssigend ohne Zweifel das Material zur Entstehung der Intercellularsubstanz abgeben, während die Membran

der Urmutterzelle als Cuticula die Producte der aus ihr hervorgegangenen Zellenbildung, das Zellenköpfchen und die verwandelten Mutterzellhäute derselben umschliesst. Diese Entstehungsweise der Intercellularsubstanz erscheint Vogl ungleich wahrscheinlicher, als jene Annahme, welche der bisher fast allgemein gangbaren Lehre von den Sekretionen huldigend, sie als Abscheidungsproduct aus dem Inhalte der Zellchen ableiten würde. Diese Intercellularsubstanz ist anfangs mit dem Zelleninhalte identisch, wenn wir wollen das Rottlerin, welches später, wenigstens grossen Theils, in einen harzigen Stoff übergeht. In späteren Stadien finden wir auch die Membranen der Tochterzellen (die Zellchen) und endlich selbst den Inhalt der letzteren dieselbe Umwandlung erleiden, welcher bereits früher die Membranen der Mutterzellen erlegen sind und, wenn wir alle mitgetheilten Beobachtungen zusammenfassen, so gelangen wir zu der Einsicht, dass hier ein von aussen nach innen fortschreitender Desorganisationsprocess, der wesentlich in einer Harzmetamorphose der Zellenmembranen besteht, stattfindet, ein Vorgang, der sich an die zahlreichen von Karsten (Bot. Zeitung XV, 313), Wigand (Pringsheim's Jahrb. III, 164) und Wiesner (Jahresb. für 1865 S. 7) nachgewiesenen Fälle von Umwandlung der Zellenstoffmembran in Harz anschliesst. Analogien findet die hier besprochene Bildungsweise der Kamaladrüsen an den Drüsen vieler Labiaten (Lavandula, Mentha, Melissa, Origanum etc.), an den Haaren der Pinguicula, an den Schuppen der Bromeliaceen und Elaeagneen, und vielleicht auch, obwohl in ungleich complicirter Form, an den Drüsen des Hopfens.

Die Haare zwischen den Kamaladrüsen sind seltener einfach und hierbei ein- oder mehrzellig, in allen möglichen Entwicklungsstufen von einer etwas verlängerten, konisch zugespitzten Epidermiszelle bis zu einem an 0,042 Wiener Linien und darüber langen, meist gekrümmten, häufig an der Spitze etwas umgebogenen Haar. Häufiger sind in verschiedener Anzahl zu Gruppen oder Büscheln vereinigte, ein- oder mehrzellige Haare, und diese gebüschelten Haare erinnern in ihrer Anordnung sehr an die Zellenköpfchen innerhalb der Drüsen, so dass sie wohl einen denselben analogen Ursprung haben dürften.

Alle Haare sind sehr dickwandig und etwa 0,003 Wiener Linien breit. In Alkohol, Aether, Benzin, Chloroform und Kalilauge erscheint ihre Wandung wie aufgequollen, weiss und glasig, sie färbt sich nach längerer Digestion mit einer Lösung von Kali in Alkohol auf Zusatz von Schwefelsäure und Jodlösung schön blau, aber mit Ausnahme einer äussersten, feinen und goldgelben Schichte (Cuticula), und macht sich dabei auch gewöhnlich in der Masse der Wandung eine deutliche Schichtung bemerkbar. Concentrirte Schwefelsäure und Kupferoxyd-Ammoniak lösen die Wandungen der Haare nach einer vorherigen Digestion mit Alkohol fast spurlos auf. Der Inhalt der Haare ist beinahe durchaus eine rothbraune, der Intercellularsubstanz der Drüsen ganz analog sich verhaltende Masse, seltener Luft. (Hier erinnere ich daran, dass Flückiger



in seiner vorhin citirten Arbeit eine Zeichnung von der Form dieser Haare gegeben hat.)

*Aleurites laccifera*. Für die Nachweisung von Schelllack in spirituösen Firnissen oder Lacken wird im „Polytechn. Centralblatt 1866 S. 79“ ein einfaches Verfahren mitgetheilt, welches sich auf eine bekannte Reaction des in allen Schelllackarten mehr oder weniger vorkommenden Coccusroths gründet, nämlich dass die hellrothe Lösung desselben in Säuren durch Alkalien eine tief violettrothe Farbe annimmt. Der spirituöse Firniss oder Lack wird zunächst mit Salzsäure oder Essigsäure versetzt, dann so lange erhitzt, bis die trübe Mischung wieder klar geworden und das ausgeschiedene Harz zu einem Klumpen zusammengesintert ist, und die abgeklärte Flüssigkeit mit Ammoniakliquor im Ueberschuss versetzt, worauf nun die tief violettrothe Färbung eintritt, wenn überhaupt Schelllack vorhanden war. Ein Zusatz von Drachenblut zu den Lacken soll die Reaction nicht stören.

Will man Siegellack und ähnliche mit Schelllack bereitete Mischungen untersuchen, so zieht man dieselben mit Alkohol aus, filtrirt und prüft das Filtrat auf dieselbe Weise.

Quantitativ kann der Schelllack in dieser Art natürlich nicht bestimmt werden, weil die violette Färbung nur die Gegenwart desselben ausweist und die Intensität derselben nur einen ungefähren Begriff von seiner Menge geben kann.

#### Aurantieae. Aurantieen.

*Citrus Aurantium*. Ueber die eigenthümlichen Bestandtheile der von diesem Baume in seinen verschiedenen Spielarten officinellen Substanzen treten uns bei einer genauen und vergleichenden Durchlese der darüber vorliegenden Literatur offenbar einige Irrthümer oder doch wenigstens Unsicherheiten entgegen, zu deren Hervorhebung mich hier eine briefliche Nachricht vom Prof. De Vrij veranlasst, in Folge welcher Derselbe aus den Blüten von *Citrus decumana* (Pompelmuse, Paradies- oder Adamsapfel) sowohl *Neroliöl* als auch den Bitterstoff des Geschlechts *Citrus*, oder das von Lebreton 1828 dargestellte

*Hesperidin* erhalten zu haben mir mittheilt. Nun hat Lebreton (Journ. de Pharm. XIV, 377) allerdings schon 1827 sowohl in den unreifen als auch reifen Pomeranzen und namentlich in der inneren weissen und lockeren Parenchymsehicht ihrer Fruchtschalen einen farblosen und krystallisirbaren Körper gefunden und denselben *Hesperidin* genannt. Aber er gibt davon an, dass dasselbe wohl etwas, jedoch um so weniger bitter schmecke, je reiner es sei, und dass dieser bittere Geschmack wahrscheinlich von ein wenig noch anhängendem *Pomeranzenbitter* herrühre, welches er daneben aus jenen Substanzen in Gestalt einer braunen, extractartigen Masse erhalten habe, und dass es also ganz davon befreit wohl als geschmacklos angesehen werden könne. Man sieht nun leicht ein, wie das *Hesperidin* von Lebreton in chemischen Sammelwer-

ken bald als bitter schmeckend, bald und offenbar richtig (wie z. B. von Gerhardt und Limpricht) als geschmacklos bezeichnet wird, und wie wir noch nicht berechtigt erscheinen, das Hesperidin als den Bitterstoff des Genus Citrus zu betrachten. Dass aber das Hesperidin von Lebreton wirklich ein schon rein dargestellter und chemisch characterisirter, neutraler Körper ist, kann wohl durchaus nicht mehr in Zweifel gezogen werden, und sind die Angaben von Lebreton darüber bekanntlich auch durch Widenmann 1830 (Buchn. Repert. XXXII, 207), Brandes 1841 (Archiv d. Pharmac. XXVII, 113) und Jonas (das. 186) völlig bestätigt und erweitert, die elementare Zusammensetzung desselben jedoch, wenigstens nach den erwähnten Quellen und unter dem Namen Hesperidin, bis jetzt noch nicht ermittelt worden. Inzwischen, nehmen wir es als geschmacklos an, so dürfte Ricker (Jahresb. f. 1847 S. 188) wahrscheinlich Recht haben, wenn er den Hauptbestandtheil in dem wohl bekannten krystallinischen Absatz, welchen Bergamottöl beim Aufbewahren allmählig ausscheidet, wegen seiner Uebereinstimmung in den physikalischen Eigenschaften und Reactionen für das Hesperidin von Lebreton erklärt. Ich besitze eine ansehnliche Portion von diesem Absatz, und finde ihn nach der Entfernung des anhängenden Bergamottöls und einigen Umkrystallisierungen mit Alkohol geruch- und geschmacklos. Derselbe ist ferner bereits von Mulder (Annal. d. Chem. und Pharmac. XXXI, 70) und von Ohme (daselbst S. 316) gereinigt, beschrieben, mit übereinstimmenden und der Formel  $C^6H^{10}O^2$  entsprechenden Resultaten analysirt und in der Meinung, dass er ein Stearopten betreffe, von dem Letzteren

*Bergapten* genannt worden, welche Betrachtungsweise und Benennung also wegfallen müssten, wenn er sich bei einer gründlich vergleichenden Prüfung mit dem nach Lebreton dargestellten Hesperidin als identisch ergeben würde.

Das Hesperidin ist, wie schon erwähnt, auch von Brandes, und zwar bei seiner Analyse der unreifen Pomeranzen, wiewohl nur in sehr geringer Menge erhalten worden, wogegen er daraus etwa 3 Procent von einer braunen extractartigen Masse erzielte, welche ganz den eigenthümlichen bitteren Geschmack der Pomeranzen besass, und welche er daher

*Aurantiin* nannte. Offenbar betrifft sie dieselbe Substanz, welche Lebreton, wie oben erwähnt, unter dem Namen Pomeranzenbitter beschrieben hat und kann darüber wohl keine andere Ansicht ausgesprochen werden, als dass sie im Wesentlichen den eigentlichen Bitterstoff der Pomeranze einschliesst, dass sie aber erst dann den im Uebrigen recht gut gewählten Namen „*Aurantiin*“ beanspruchen kann, wenn sie einmal von allen fremden Stoffen befreit und als ein chemisch reiner Körper zeitgemäss studirt worden sein wird.

Offenbar haben wir demnach unter den eigenthümlichen Bestandtheilen ein bereits isolirtes, geschmackloses *Hesperidin* und ein noch nicht isolirtes bitter schmeckendes *Aurantiin* zu unterscheiden.

Inzwischen könnte es nun doch wohl möglich sein, dass der krystallisirbare Körper, welchen, wie oben angeführt, De Vrij aus den Blüthen von

*Citrus decumana* L. bekommen hat, das noch nicht isolirte Auranthin repräsentire, indem eine kleine Probe davon, welche mir Derselbe gütigst mitgetheilt hat, nur ganz blass gelbliche, lockere und seideglänzende Häufchen von feinen Prismen bildet, die ganz den bitteren Geschmack der Pomeranze besitzen. Weiter will ich darüber nicht vorgreifen, weil De Vrij mit einer grösseren Portion davon bereits eine gründliche chemische Erforschung desselben vom Prof. Will in Giessen eingeleitet hat, der es dann hoffentlich auch nicht versäumen dürfte, mit diesem (vielleicht unrichtig als Hesperidin betrachteten) Körper auch den zeitgemäss zu vergleichen, welchen Bernays in dem Samen von

*Citrus medica Limonum* R. (den bitter schmeckenden Kernen aus Citronen) entdeckt, beschrieben und

*Limonin* genannt hat, welchen Schmidt (Jahresb. f. 1844 S. 51), der ihn besser *Limon* nennen zu sollen glaubte, dann genauer chemisch studirte (wozu Proben dienten, welche von Simon in Berlin sowohl aus Citronenkernen als auch aus Apfelsinenkernen dargestellt worden waren und die aus beiden Materialien gleich beschaffen befunden wurden), und welcher möglicherweise mit dem vermeintlichen Hesperidin De Vrij's identisch sein könnte. Dabei dürfte endlich auch die Frage erledigt werden, ob das aus den Blüthen von *Citrus decumana* von De Vrij erhaltene Oel vollkommen identisch ist mit dem wahren

*Oleum Neroli*, welches bekanntlich zu La Grasse in Frankreich aus den Blüthen von

*Citrus Bigaradia* in grossen Mengen bereitet wird. Denn dass auch hier wohl eine gewisse Verschiedenheit stattfinden könnte, dürfte man wohl aus einer brieflichen Mittheilung von De Vrij auffassen können, zufolge welcher er, von der Ansicht ausgehend, dass sein vermeintliches Hesperidin der wirksame Bitterstoff in den Aurantieen sei, und dass man es für eine zweckmässige medicinische Anwendung aus der rückständigen Abkochung der Orangenblüthen sehr wohlfeil als Nebenproduct in La Grasse werde gewinnen können, eine grosse Menge von der rückständigen Abkochung bearbeitete, aber keine Spur von dem vermeintlichen Hesperidin daraus bekam.

Aus Allem folgt, dass über die wichtigeren Bestandtheile der Aurantieen durch genauere chemische Versuche noch Vieles klarer und sicherer zu machen übrig geblieben ist.

Um frische *Citronen* gegen das bekannte leichte Verderben zu schützen und dem zufolge auch immer frischen und unverdorbenen *Citronensaft* daraus erzielen zu können, empfiehlt G. Mee (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 19) die Früchte mit einer Lösung von Schellack in Alkohol zu überziehen. — Es ist wohl anzunehmen, dass sich die durch den Ueberzug mit Schellack gegen

Wasser, Sauerstoff und andere Agentien der Luft geschützten Citronen lange unverändert halten, aber die Schale davon dürfte dann unbrauchbar sein, und der Saft daraus auch nicht den Gehalt an Oel aus der Schale bekommen, den man dabei gewohnt ist.

Die im Vorhergehenden bereits angedeutete chemische Untersuchung des *Hesperidins* ist nun auch schon in Will's Laboratorium von Dehn (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 103) ausgeführt, aber bis jetzt nur erst auf die Nachweisung beschränkt worden, dass dieser Körper ein Glucosid ist, und dass er bei seiner Spaltung einen interessanten und eigenthümlichen Zucker hervorbringt, den er

*Hesperidinzucker* nennt. Derselbe wird leicht rein erhalten, wenn man das Hesperidin mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, nach stattgefundener Zersetzung das andere abgeschiedene Spaltungsproduct entfernt, die Flüssigkeit mit kohlensaurem Baryt im Ueberschuss behandelt, die wieder vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand in heissem starken Alkohol auflöst und die filtrirte Lösung der Verdunstung überlässt.

Der so erhaltene Zucker stellt wohlausgebildete monoklinometrische, harte und zwischen den Zähnen krachende Krystalle dar, die süsser als Traubenzucker schmecken. Er löst sich sehr leicht in Wasser, die Lösung dreht die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts und lässt den Zucker nach geeignetem Verdunsten als einen farblosen Syrup zurück, der dann strahlig-krystallinisch erstarrt. Er löst sich nicht in Aether, wenig in absolutem Alkohol, reichlich in 70procentigem Alkohol beim Erhitzen, worauf beim Erkalten aus der Lösung ein grosser Theil wieder auskrystallisirt. Es schmilzt langsam bei  $+70,5$  bis  $76^{\circ}$ , verliert bei  $+100^{\circ}$ , rascher bei  $+110$  bis  $+115^{\circ}$  Wasser und erstarrt dann zu strahligen Nadeln; bei  $+131^{\circ}$  färbt er sich gelb und bei  $+150^{\circ}$  tritt Verkohlung ein. Er reducirt die Fehling's Kupferlösung zu ausgeschiedenem Kupferoxydul, aber langsam und erst beim Kochen, so dass es aussieht, wie wenn er erst zersetzt werde und dann das Zersetzungsproduct die Reduction bewirke, zumal dieselbe sogleich erfolgt, wenn man die Lösung vorher mit starker Kalilauge gekocht hat, wobei sie sich gelb färbt.

Der Hesperidinzucker ist nicht gährungsfähig und Salpetersäure oxydirt ihn zwar, bildet dabei aber keine Oxalsäure.

Nach den damit ausgeführten Analysen ist er nach der Formel  $C_{12}H_{24}O_{10} + 2H$  zusammengesetzt. Das Wasser geht daraus beim Erhitzen weg.

Das Hesperidin selbst, gleichwie auch das neben dem Zucker daraus entstehende Spaltungsproduct sind nicht analysirt worden, so dass eine atomistische Erklärung über die Spaltung noch nicht aufgestellt werden kann, und von dem Spaltungsproduct wird nur angegeben, dass es in Wasser unlöslich sey, aber mit Alkohol krystallisirt erhalten werden könne.

Der Zucker ist isomerisch mit Mannit, Dulcit und Isodulcit (Jahresb. für 1863 S. 6) und Dehn vermuthet, dass er mit dem sauerstoffhaltigen Oel des Oleum Neroli im genetischen Zusammenhange stehe.

#### Cassuvieae. Cassuvieen.

*Rhus Toxicodendron*. In dem *Giftsumach* scheint Maisch (Americ. Journ. of Pharmac. XXXVIII, 4, und Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 585) den flüchtigen Bestandtheil, welchen bekanntlich auch die lebende Pflanze aushaucht und welcher auf entblösste Körpertheile etc. sehr heftige Wirkungen ausübt, in einer flüchtigen Säure erkannt zu haben, welche er

*Toxicodendronsäure* nennt, die er aber noch nicht befriedigend isolirt und chemisch characterisirt hat.

Nachdem er sich überzeugt hatte, dass man das von Khittel (Jahresb. für 1858 S. 78) im Giftsumach aufgestellte flüchtige und basische

*Toxicodendrin* nach dem von Demselben dazu angegebenen Verfahren nicht daraus erhält und dasselbe also nicht zu existiren scheint, richtete er seine Versuche auf die Isolirung einer flüchtigen Säure, indem er gefunden hatte, dass die frischen Giftsumachblätter in einer verschlossenen Vorrichtung einen Dunst entwickeln, der geröthetes Lackmuspapier nicht blau färbt, aber blaues Lackmuspapier röthet.

Zu diesem Endzweck vermischte er die frischen Blätter mit 6 Procent ihres Gewichts Kalkhydrat, zerstampfte sie mit der nöthigen Menge von Wasser, presste das Flüssige aus, rührte den Presskuchen noch einmal mit Wasser an und presste wieder aus. Beide Flüssigkeiten wurden nun vermischt, mit Schwefelsäure übersättigt, der Destillation unterworfen und das Uebergehende theils für sich und theils in einer Mischung von kohlensaurem Baryt und Wasser aufgefangen. Eben so destillirte Maisch einen Rückstand, welchen er bei einer Destillation der Blätter mit Kalk (wahrscheinlich zur Gewinnung des oben erwähnten Toxicodendrins) erhalten hatte, nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure und fing dabei das Uebergehende in einer Mischung von kohlensaurem Baryt und Wasser auf, und die bei dieser Gelegenheit erhaltene und von dem überschüssigen kohlen sauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit, welche das Barytsalz der neuen Säure aufgelöst enthielt, gab folgende Reactionen:

*Salpetersaures Silberoxyd* gab eine schwache weisse in Salpetersäure lösliche Trübung, und nach längerem Stehen einen starken schwarzen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* bewirkte eine weisse Ausscheidung von offenbar Quecksilberchlorür; *Platinchlorid* bildete nur einen sehr geringen Absatz; aus *Goldchlorid* schied die Flüssigkeit beim Erhitzen metallisches Gold ab; *Essigsäures Bleioxyd* gab einen weissen in Salpetersäure löslichen Niederschlag, und *schwefelsaures Eisenoxyd* färbte die Flüssigkeit schwach roth unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Hiernach glaubte Maisch fast annehmen zu sollen, dass das flüchtige Gift der Pflanze nur Ameisensäure sey, und verfolgte er daher die Prüfungen weiter mit der Flüssigkeit, welche er ohne Zusatz von kohlensaurem Baryt erhalten hatte:

Dieselbe war farblos, sehr sauer, neutralisirte Basen, wiewohl bei den stärkeren Basen eine schwache alkalische Reaction verblieb. *Bleizucker* und *Bleissig* gaben darin einen weissen Niederschlag, der sich kaum in Wasser, aber leicht in Salpetersäure löste; *Quecksilberchlorid* und *Platinchlorid* brachten selbst beim Kochen keine Veränderung hervor; *Goldchlorid* wurde in der Kälte langsam und in der Hitze rasch reducirt. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkte in der Kälte langsam und beim Erhitzen sofort einen schwarzen Niederschlag, der Silberoxyd war, was sich offenbar in Folge einer wechselseitigen zersetzenden Reaction zwischen Salpetersäure und der Toxicodendronsäure ausgeschieden haben musste, weil diese letztere Säure reines Silberoxyd im Kochen unzersetzt auflöst und dann beim Erkalten aufgelöst erhält; *Salpetersaures Quecksilberoxydul* gab weder kalt noch warm eine Veränderung, aber in der Lösung des Barytsalzes gab es einen weissen, in Salpetersäure leicht löslichen und beim Erhitzen schwarz werdenden Niederschlag; *Roths Quecksilberoxyd* wurde von der sauren Flüssigkeit beim Erhitzen aufgelöst, und beim Erkalten schied sich das entstandene Salz grösstentheils aus der Lösung ab, und dieses Salz soll dasselbe seyn, welches Quecksilberchlorid aus der Lösung eines Salzes der Toxicodendronsäure niederschlägt (welches vorhin aber für Quecksilberchlorür erklärt wurde), und es fand weder beim Stehen noch beim Kochen eine Reduction statt; *Bleioxyd* wurde von der Lösung der Toxicodendronsäure beim Erhitzen aufgelöst zu einer alkalisch reagirenden Flüssigkeit, aus welcher sich das gebildete Salz beim Erkalten meist ganz in Flocken abschied, während die Flüssigkeit alkalisch blieb; *Eisenchlorid* wurde weder von der freien Säure noch durch die Salze derselben verändert; *Chromsaures Kali* erfuhr dadurch keine Reduction, aber *übermangansaures Kali* wurde rasch dadurch entfärbt.

Wiewohl nun mehrere von diesen Reactionen zum Theil für Essigsäure und zum Theil für Ameisensäure zu sprechen scheinen, so weisen doch wieder andere, namentlich die mit Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd ganz entschieden aus, dass die Säure weder die eine noch die andere seyn kann, und dass also die Säure eine eigenthümliche seyn muss, welche den Namen Toxicodendronsäure verdient.

Dass diese Säure ferner das Wirksame in dem Giftumach ist, folgt aus den zahlreichen Ausschlägen und Bläschen auf den nicht bedeckten Theilen des Körpers, welche Maisch während seiner Versuche damit bekam, so wie aus den Ausschlägen, welche andere Personen durch äusserliche Anwendung der Säurelösung bekamen, und das starke Jucken im Gesicht und an blossen Armen, welches Maisch beim Kochen einer Lösung der Säure empfand.

Gegenmittel gegen die Wirkungen dieser Säure sind Bleiessig, übermangansaures Kali und Ammoniakliquor, und ist der letztere davon das beste Hilfsmittel, gleichwie auch die durch Ameisensäure entstehenden Entzündungen am besten mit Alkalien geheilt werden.

Dass beim Trocknen der Giftumachblätter viel von dieser Säure verloren geht, ist wohl selbstverständlich, und hält daher Maisch den aus den frischen Blättern ausgepressten und mit Alkohol versetzten Saft bis auf Weiteres für das beste pharmaceutische Präparat.

Maisch scheint übrigens diese interessante Säure selbst noch genauer studiren zu wollen.

#### Amyrideae. Amyrideen.

*Balsamodendron Ehrenbergianum*. Das aus der *Myrrhe* mit Alkohol ausgezogene Harz haben Hlasiwetz & Barth (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXIX, 82) mit Kalihydrat zusammengeschmolzen und daraus im Wesentlichen als Verwandlungsproducte nur Protocatechusäure und Brenzcatechusäure erhalten. (Vgl. S. 97.)

#### Caesalpineae. Caesalpineen.

*Guibourtia copallifera* Bennet (*Copaifera guibourtiana Benth.*) Ueber den Ursprung und die geographische Vertheilung des *Copals* von Angola gibt Welwitsch (Pharm. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 27) ähnliche, aber weniger ausführliche Nachrichten, wie Daniell (Jahresb. für 1857 S. 67) und Worlée (das. für 1864 S. 109).

Aus allen Districten von Angola sollen alljährlich 2 Millionen Pfund ausgeführt werden, und hält Welwitsch sowohl diese als alle anderen westafrikanischen Copalarten für fossile Harze, deren Mutterbaum entweder ganz ausgestorben oder nur noch in Zwergform existirt. Nach Daniell soll bekanntlich der *Sierra-Leona* Copal von der *Guibourtia copallifera* herkommen, allein auch auf dieser Küste soll eine ansehnliche Menge Copal ausgegraben werden, der fossiler Natur ist.

Die Grenzen, innerhalb welcher der Copal im tropischen Westafrika gegenwärtig gefunden wird, fallen mit der Verbreitungssphäre der *Adansonia digitata* zusammen, und den meisten Copal liefert die Provinz Benguela, in welcher derselbe aus losem Sand so massenhaft bis zu 8—10 Fuss tief ausgegraben oder durch Regengüsse bereits bloss gelegt gefunden wird, dass von 1850 bis 1860 alljährlich 1,600,000 Pfund ausgeführt werden konnten. Alle Stücke sind mit einer schmutzig weissen, erdigen Kruste umgeben, in der man zuweilen Adern oder Netzwerkformen bemerkt, und diese Kruste betrachtet Welwitsch als einen Beweis dafür, dass die Stücke nach dem Abfall von den Bäumen gewaltsam von Fluthen oder Erdstürzen weiter geführt und in den Erdboden eingebettet worden seien, worin man sie jetzt finde.

*Senna*. Ueber die Arten dieser Pflanzengattung, von denen die *Sennesblättersorten* des europäischen Handels gewonnen werden, ist von J. B. Batka in dem S. 2 unter No. 26 aufgeführten Werke in so fern eine sehr werthvolle pharmacognostisch-botanische Arbeit niedergelegt worden, als er darin die früheren und neueren Resultate seiner vieljährigen, eifrigen, im In- und Auslande angestellten Nachforschungen über den Ursprung der Sennesblätter compensirt und als einen nunmehr völlig erschöpften Gegenstand abschliesst, um damit die am 11 Dec. 1859 im Kreise seiner Verwandten und Freunde begangene 100jährige Existenz-Feier seines Vaterhauses, des wohlbekannten Geschäfts mit Drogen etc. in Prag, auch in der Wissenschaft kund zu geben und im Andenken zu erhalten. Derselbe hat mir von diesem Werke ein Exemplar freundlichst zugesandt und, wiewohl dasselbe nun Jedem zu Gebote steht, um daraus eine gründliche Kenntniss von dem betreffenden Gegenstande zu schöpfen, namentlich um nach den demselben hinzugefügten schönen Abbildungen der hier in Betracht kommenden *Senna*-Arten die Sennesblätter des Handels ganz sicher mit ihrem Ursprung identificiren zu lernen, so glaube ich doch auch hier das wichtige Neue darin mit unserem bisherigen Wissen darüber ausgleichen zu müssen.

Wie durch die in der systematischen Botanik herrschende Sucht, vorliegende Gattungen und Arten von Pflanzen ohne hinreichende Begründung und daher nicht selten nur durch neue Namen zu vervielfachen, einst auch bei den Sträuchern, welche die Sennesblätter des Handels liefern, eine so ungewöhnliche und bloss durch Namen anscheinend existirende Vermehrung und Verwechselung hervorgebracht worden war, dass man die verschiedenen Sennesblättersorten nur noch im Allgemeinen sicher als Producte von *Cassia*-Arten bezeichnen und die Entwirrung der Missverständnisse über die Abstammung der einzelnen Sorten nur von einer richtigen Nachforschung in deren Heimath erwarten konnte, habe ich im Jahresberichte für 1857 S. 71 ausführlich vorgestellt, und indem ich hier an die schönen und auf richtigen Wegen erzielten Aufklärungen erinnere, welche wir schon früher Batka (Jahresb. für 1849 S. 76) und gleich darauf Bischoff (Jahresb. für 1850 S. 54) verdanken, von denen die von Bischoff dann allgemein für die richtigsten gehalten und als feststehend von Martius (Jahresb. 1857 S. 70) u. A. angenommen wurden, wiewohl Batka sie in einer zweiten, erweiterten und berichtigten Arbeit darüber (Jahresb. für 1854 S. 62) schon einige Jahre vorher für das Resultat einer nur specielleren und darum doch noch mehrere Berichtigungen erfordernden Bearbeitung seiner ersten Abhandlung erklärt hatte, schliesse ich daran die Erfolge seiner Bestrebungen, womit Batka unsere Kenntniss von dem Ursprunge der verschiedenen Sennesblättersorten ohne Lücken, Irrthümer und Unsicherheiten jetzt als erschöpft und vollendet erklärt.

Zunächst handelt Batka aufs Neue die Frage ab, ob die die Sennesblätter liefernden Sträucher den Arten der schon von Bau-



hin aufgestellten Gattung *Cassia* beigesellt bleiben sollen, wofür sich bekanntlich wohl alle Botaniker vom Fach erklären, oder ob die Abtrennung und Unterordnung derselben unter die von Tournefort errichtete Gattung *Senna* zu rechtfertigen sei, und er entscheidet sich jetzt ganz bestimmt für diese Abtrennung und zwar aus dem Grunde, weil sich dann alle die Sennesblätter liefernden Sträucher als eine eigenthümliche Gruppe der Caesalpineen mit breiten, blattartigen, marklosen und zusammengepressten Hülsen, mit langen und haarförmigen Samenträgern, mit eigenthümlich geschnäbelten Samen, mit kurzstielligen und an der Basis unsymmetrischen Fiederblättchen und insbesondere mit *drüsenlosen* Blattstielen characterisiren liessen, während die hierauf der Gattung *Cassia* noch verbleibenden Caesalpineen *drüsige* Blattstiele hätten etc., und weil es ihm endlich gelungen war noch nachzuweisen, dass der von Forskal als Ursprung der arabischen Sennesblätter aufgestellte und ursprünglich „*Cassia Senna*“ und „*Cassia medica*“ getaufte, aber nachher von ihm selbst und daher auch von allen späteren Autoren *Cassia lanceolata* genannte Strauch die ihm in unbegreiflicher Weise irrthümlich beigelegten drüsigen Blattstiele, derentwegen Bischoff (Jahresb. für 1850 S. 56) die Blätter desselben unter den käuflichen Sennesblättern natürlich auch nicht auffinden konnte, nicht besitzt und offenbar mit der *Cassia angustifolia* Vahl identisch ist, worüber weiter unten noch ein Mehreres vorkommen wird.

In dieser Beziehung kommt jedoch alles darauf an, bis wie weit man den Begriff von Sennesblättern beschränken oder ausdehnen will, und welche botanischen Attribute zur Aufstellung von Gattungen berechtigen. Beschränkt man jenen Begriff nur auf die Blätter, welche von alten Zeiten her aus afrikanischen und asiatischen Ländern uns unter dem Namen „Sennesblätter“ zugeführt worden sind, so lässt sich von dieser Seite gegen Batka's Systematik nichts einwenden, wohl aber, wenn wir denselben auch die Blätter der nordamerikanischen *Cassia marilandica* anschliessen wollten. Allein diese letzteren werden, so viel mir bekannt, nur in ihrer Heimath wegen ihrer purgirenden Wirkungen allerdings sehr allgemein gebraucht, aber nicht für eine solche Verwendung in den europäischen Handel gebracht, und entsprechen sie also unseren ererbten Begriffen von Sennesblättern nicht, um so weniger, als es noch mehrere *Cassia*-Arten mit drüsigen Blattstielen gibt (namentlich: *C. ligustrina* und *C. cathartica*), welche purgirend wirken, und die wir demzufolge mit jenen von *C. marilandica* als eine besondere Gruppe *Cassienblätter* zu nennen Veranlassung hätten. Ref. ist daher der Ansicht, dass wenn auch die erwähnten Eigenthümlichkeiten zur Feststellung der Gattung *Senna* von Botanikern für ungenügend erklärt werden sollten, sie doch eben so einfach als scharf und den Zwecken der Pharmacognosie sehr förderlich eine Gruppe von *Cassia*-Arten begrenzen, dass wir dieselben mit Batka der Gattung *Senna* zu unterstellen und im deutschen summarisch *Sennasträucher* zu nennen berechtigt sein dürften. Die

Anzahl derselben ist gering, und sind dieselben nach Batka nur auf die folgenden 5 beschränkt:

- a. *Spitzblättrige*:
  1. *Senna acutifolia* Batka,
  2. *Senna angustifolia* Batka,
- b. *Breitblättrige*:
  3. *Senna obovata* Batka,
  4. *Senna ovalifolia* Batka,
  5. *Senna Hookeriana* Batka,

und zwar die Arten unter 1, 2 und 4 mit je *einer* und die unter 3 mit *zwei* Spielarten. Die unter 5 aufgeführte Art ist eine neu hinzugefügte, während die übrigen 4 schon längst bekannt waren, wie sich aus der ungewöhnlich grossen Anzahl von Synonymen ergibt, welche Batka ihnen erschöpfend angeschlossen hat, von denen ich nachher aber nur solche aufnehmen werde, welche zu einer sicheren Verständigung eine geschichtliche Bedeutung haben.

Sehr zu bedauern ist, dass Batka für die beiden ersten Sennasträucher nicht die von Bischoff vorgeschlagenen Trivialnamen „*lenitiva*“ und „*medicinalis*“ adoptirt und auch für die *Senna obovata* noch einen ähnlichen Trivialnamen geschaffen hat, weil sie am einfachsten und sichersten die so leicht aus den ungewöhnlich zahlreichen und kaum entwirrbaren Synonymen, mit welchen gerade diese 3 Sennasträucher überladen sind, entspringenden und daher so oft vorgekommenen Missverständnisse zu beseitigen um so mehr im Stande gewesen wären, als sie durch die Abbildungen einen unfehlbaren Ausdruck erhalten haben, aus welchem Grunde sie bekanntlich ja auch Bischoff (Jahresb. für 1857 S. 71) wählte. Es kann daher auch nicht befremden, wenn wir bei einer Vergleichung der Synonymen von Batka mit den früheren von ihm selbst, von Bischoff u. A. wiederum viele Umstellungen oder, um mit Batka zu reden, Berichtigungen derselben erblicken, so dass es für die Praxis am einfachsten und sichersten erscheint, dass man sich gar nicht mehr um diese Synonymen bekümmert, sondern die genaue Kenntniss der Blätter von obigen 5 Sennasträuchern nur aus deren Beschreibung und Abbildung schöpft, um die Abkunft und Bedeutung der Handelssorten, mögen sie einzeln oder gemengt vorkommen, oder auf verschiedenen Wegen zu uns gelangen und nach diesen ungleich benannt werden, leicht und sicher beurtheilen zu lernen.

Unter den Umstellungen oder Berichtigungen verdient vor allen die wohl ganz unerwartete und für die Geschichte eben so wichtige als interessante Identificirung der *Cassia lanceolata* Forskal mit der *Senna angustifolia* Batka eine besondere Beachtung, gerade weil es die Forskal'sche Pflanze war, welche seit dem Jahr 1772 die meisten Verwirrungen hervorrief und namentlich, wie schon oben angeführt, weil sie wegen den ihr irrthümlich beigelegten drüsigen Blattstielen eine völlige Abschliessung der Gattung *Senna* verhinderte. Diese Identität entdeckte Batka, als er Gelegenheit hatte, in Kopenhagen gemeinschaftlich mit Schumacher das Her-

barium von Vahl, welches die von Forskal in Arabien gesammelten Cassieen einschliesst, und nachher in London die Cassieen des Britischen Museums gründlich zu untersuchen. In dem Vahl'schen Herbarium fand er zwar *Cassia Senna* Forskal; *C. obovata* und *C. angustifolia*, Vahl's Symbol mit seiner eigenhändigen Aufschrift „*Cassia lanceolata*“ ohne ausgebildete Früchte und Blätter, aber nicht die eigentliche *Cassia lanceolata* Forskal mit drüsigen Blattstielen. Dagegen hatte er nachher das Vergnügen, in dem Britischen Museum ein vollständiges Exemplar dieser eben so häufig besprochenen als problematisch gebliebenen *C. lanceolata* aufzufinden und dabei die Erfahrung zu machen, dass der dabei liegende Zettel den von Forskal selbst geschriebenen Namen *Cassia Senna* trägt und ausserdem noch, aber von einer anderen Hand (wahrscheinlich J. Banks) geschrieben, die Bezeichnung „*Cassia lanceolata*“, welche also der Forskal'schen Pflanze rein angedichtet worden war. Eine genaue Untersuchung, welche Batka dann mit dieser ganz unzweifelhaften Forskal'schen Pflanze vornahm, stellte nun ganz zuverlässig heraus, dass sie drüsenlose Blattstiele besitzt, und sowohl darin als auch in allen ihren übrigen Verhältnissen vollkommen mit der *Cassia angustifolia* Vahl oder jetzt *Senna angustifolia* Batka übereinstimmt.

Sehr beachtenswerth ist auch die Identitäts-Erklärung der *Cassia obtusata* Hayne mit der *Senna obovata genuina* Batka (*Cassia obovata* Colladon), indem die von Hayne seiner *C. obtusata* zugeschriebenen Blätter schon von Martius und Pereira für ältere Blätter der *S. obovata* erklärt wurden, ohne allgemein anerkannt zu werden.

Wiewohl nun die Sennasträucher schon so oft botanisch und pharmacognostisch abgehandelt worden sind und dadurch als genügend bekannt angesehen werden könnten, so glaube ich sie doch noch einmal gerade nach Batka's systematischer Aufstellung hier vorführen und dabei sowohl mit ihren wichtigsten Synonymen versehen als auch unter Weglassung rein botanischer Verhältnisse mit ihren pharmacognostischen Attributen besprechen zu sollen. Also:

#### 1. *Senna acutifolia* Batka.

a. *Senna acutifolia genuina* Batka. (*Cassia lenitiva obtusifolia* Bischoff, Schleiden, Schroff, Berg; *Cassia acutifolia* Delile (partim); Richard; *C. orientalis* Persoon; *C. lanceolata* Nectoux, Colladon, Decandolle, Hayne (partim), Nees v. Esenbeck, Kosteletzky, Wagner, Guimpel, Schlechtendal; *C. aethiopica* Guibourt; *C. Senna*  $\beta$  Linné, Murray, Woodville, Willdenow, Kotschy, Sieber; *Senna alexandrina* Matthiölus, Bauhin, Tabernaemontanus, Tournefort, Rajus, Pomet. Am Nief in Ober-Aegypten, im eigentlichen Nubien und am Niger (Joliba) in Sudan.

*Senna foliis* 3—5—7 jugis, foliolis oblongo-ovalibus, acutis, flexibilibus, adultis supra glabriusculis et flavo-virentibus, subtus glaucis, costa media pubescente et saepe rubescente, 10—20 M. M. longis et 4—9 M. M. latis. Stipulis patentibus, 3—4 M. M. longis.

b. *Senna acutifolia Bischoffiana* Batka (*Cassia lenitiva acutifolia* Bischoff, Schleiden; *C. acutifolia* Delile (partim); *C. lanceolata* Hayne. In den nubischen Reichen Sennaar, Dongola, Kordofan und Darfur.

*Senna* foliis 4—6 jugis, foliolis multo majoribus, lanceolato-acutis, utrinque pubescentibus (pilis marginem superantibus), fragilibus, adultis 20—36 M. M. et 8—12 M. M. latis. Stipulis reflexis, 4—6 M. M. longis, ciliatis, angustissimis.

2. *Senna angustifolia* Batka.

a. *Senna angustifolia genuina* Batka (*Cassia angustifolia* Vahl, Willdenow, Berg; *C. medicinalis* genuina et *Ehrenbergii* Bischoff; *C. Senna* et *medica* Forskal; *C. lanceolata* Wight & Arnott, Wallich, Ehrenberg & Hemprich, Dierbach, Vogel; *C. acutifolia* Nees v. Esenbeck (partim); *Senna indica* Schumacher. Im glücklichen Arabien.

*Senna* foliis 5—9 jugis, petiolis subtilissimis, foliis anguste lanceolatis, glaberrimis, flavo-virentibus; Stipulis deciduis, glabris, minutis, basi latiore extrorsum, vix semicordato-auriculatis, nervo-excurrente acuminatq. mucronatis.

b. *Senna angustifolia Royleana* Batka (*Cassia medicinalis* Royleana Bischoff; *Cassia lanceolata* Royle; *C. elongata* Merat & Lens, Lemaire Lisancourt, Lindley. Die durch die Cultur in den British-Ostindischen Provinzen *Agra*, *Bombay* und *Madras* entstandene Spielart der vorhergehenden *Senna angustifolia* genuina.

*Senna* foliolis 5—7 jugis, majoribus, acutis, tenuioribus, siccatis submembranaceis.

3. *Senna obovata* Batka.

a. *Senna obovata genuina* Batka (*Senna orientalis* Matthiolum; *S. europaea* Pancroviu; *S. florentina* Bauhin; *S. hispanica* S. Salvador; *S. italica* Dorstenius, Bauhin, Tabernaemontanus, Sloane, Tournefort etc.; *S. vulgaris* Tragus, Camerarius, Lonicerus, Rajus, Zwinger; *S. officinalis* Bock, Cordus, Lobel, Fuchs, Gaertner; *S. Aleppo* Bassermann; *Cassia Senna* Linné, Forskal, Murray, Lamark, Aiton, Woodville, Plank, Willdenow, Persoon, Jacquin, Wagner, Sieber, Ventenat; *C. Burmanni* Wallich; *C. Portuagalensis* Bancroft; *Cassia obovata* Colladon, Hayne, Decandolle, Nees v. Esenbeck, Kosteletzky, Vogel; *C. obtusata* Vogel, Guimpel; *C. obovata* genuina et *C. obtusata* Bischoff, Hayne; *C. obtusa* Wallich, Wight; *Senna obtusa* Roxburgh). In Ober-Aegypten, Nubien, Kordofan, Abyssinien, Sudan und Ostindien. Auf Antillen (z. B. bei Port-Royal auf Jamaika), in Italien und in Spanien einmal angebaut.

*Senna* foliis 3—5—7 jugis, petiolis crassis, foliolis obovatis vel oblongo-obovatis, obtusis retusisve, nervosis, venosis, coriaceis, interdum subtus nervis puberulis et foliolis pilis brevibus adpressis. Stipulis persistentibus nervo medio excurrente cuspidatis, 3—4 M. M. longis.

b. *Senna obovata pilosa* Batka (*Cassia obovata* Schimper). Im steinigen und im glücklichen Arabien.

*Senna* petiolis pilosis, foliolis obovatis, pubescentibus (pilis adpressis; stipulis ciliatis).

c. *Senna obovata platycarpa* Batka (*Cassia obovata* Leprieur, Perottel & Richard; *C. arachnoides* Burchell; *C. obovata platycarpa* Bischoff). In dem westafrikanischen Küstenstrich Senegal, auf dem Cap und in Ostindien.

*Senna* petiolis glabris, foliolis rotundato ovalibus retusisve, coriaceis.

*Senna ovalifolia* Batka.

a. *Senna ovalifolia genuina* Batka (*Senna tomentosa* Batka; *Cassia pubescens* R. Brown, Nees v. Esenbeck, Berg; *C. pubescens et tomentosa* Ehrenberg & Hemprich; *C. obtusata* Fischer, Hochstetter & Steudel; *C. ovata* Merat & Lens; *C. cana* Wenderoth; *C. Schimper* Bischoff, Steudel; *C. holosericea* Fresenius). In Jemen und in Abyssinien.

*Senna* foliis 6—9 jugis, foliolis ovalibus s. ovato-oblongis, rotundato obtusis retusisve, brevissime mucronulatis utrinque cinereo tomentosis ciliatisque. Stipulis persistentibus, lanceolato-subulatis basi semicordato s. semihastato-auriculatis, 3—5 M. M. longis, rectis.

b. *Senna ovalifolia Thomsoniana* Batka (*Cassia pubescens* Thomson). In Jemen und in Abyssinien.

Planta tota sericea hirta, petioli breviores, foliolis 6—7 jugis, oblongis, ovali-acutiusculis, colore viride-fusco. Stipulis angustis, hastatis, longioribus.

5. *Senna Hookeriana* Batka.

*Senna* foliis 3—7—8 jugis, petiolatis, crassiusculis; foliolis ovatis, distincte petiolatis, vix mucronulatis, utrinque viridibus, quidquam deciduis, glabris, margine cartilagineis nitidis. Stipulis persistentibus, longis, angustis cuspidatis.

Im Jahr 1861 von Hooker und Thomson nahe bei Aden in Arabien gefunden und vom Letzteren als „*Cassia obovata*“ beschrieben.

Die Blätter davon riechen und schmecken kaum sennaartig, ihr Geschmack ist mehr aromatisch bitter, und werden sie bis jetzt weder in Arabien benutzt noch in den Handel gebracht.

Ueber die Sennesblättersorten des Handels hat Batka in seiner Abhandlung nun noch folgende Bemerkungen vereinzelt untergebracht.

Batka glaubt sicher annehmen zu dürfen, dass die Blätter der *Senna angustifolia genuina* die zu allererst in europäischen Ländern bekannt gewordene Sennasorte gewesen seien, dass sie dann aber durch die von der *Senna acutifolia*, wegen des Ueberflusses derselben in Aegypten und wegen ihrer billigeren und bequemereren Verschiffung auf dem Nil, aus dem Handel verdrängt und in Vergessenheit gebracht wurden, bis das bekannte Monopol, welches sich der Pascha von Aegypten für den Handel mit Sennesblättern angeeignet hatte, den Preis der diesem Monopol unter-

worfenen Sennesblätter, summarisch *Monopol-Senna* (Pachtsenna, Paltsenna, Senna appalto etc.) genannt, so hoch steigerte, um den auch mit Erfolg belohnten Anbau der *Senna angustifolia* in Indien zu beginnen, aus der dann die mit „Royleana“ bezeichnete Spielart hervorgegangen ist, deren Blätter die schon viele Jahre massenhaft in unseren Handel kommende *Tinevelly-Senna* liefert, die aber doch zufolge der mit ihr bei der Anwendung gemachten Erfahrungen den Blättern der *Senna acutifolia*, welche sich inzwischen durch den vieljährigen Gebrauch als die vorzüglichste Sennasorte für den Arzneigebrauch allgemein bewährt haben, nur eine beschränkte Concurrenz zu bieten fähig befunden worden ist.

Dem erwähnten Monopol sind nach Batka die 3 Sennasorten unterworfen gewesen, welche wir als *Alexandrin*, *Tripolitaner* und *Mekka Senna* unterscheiden, die letztere aber nur in so weit, als sie zu einer gewinnsüchtigen oder ergänzenden Vermischung mit der ersteren nach Cairo geschafft wurden. Dieses sehr strenge überwachte Monopol, für welches von 1808 an der Hafen von Triest das ausschliessliche Emporium war, ist jedoch schon 1828 wieder aufgehoben worden, und seit der Zeit sind in dem Handel mit Sennesblättern allmählig mehrere eben so wichtige als wünschenswerthe Veränderungen aufgetreten, welche in der gegenwärtigen Zeit zur Vermeidung von Missverständnissen eine besondere Beachtung verdienen. Dieselben sind nämlich eine Folge davon, dass der Monopol-Zwang einerseits nun nicht mehr einen Einfluss auf zu hohe Preise ausüben kann, sondern diese von einem freien Verkehr abhängig geworden sind, und andererseits unserem Streben keine Hindernisse mehr entgegen zu stellen vermag, nur gute und ungemengte Blätter von dem oder den Sträuchern zu erlangen, welche sich als die besten bewährt haben, worüber sich aus dem Folgenden sehr erfreuliche Resultate ergeben.

1. Die *Alexandrin* Sennesblätter sollten wie bekannt eigentlich nur die Blätter der *Senna acutifolia genuina* betreffen, aber wie dieselben früher immer ganz unregelmässig mehr oder weniger und zuweilen, namentlich während des Monopols, ausser mit Blattspindeln, Hülsen etc. selbst sehr stark mit den Blättern von *Senna obovata*, *S. angustifolia*, von *Solenostemma Arghel* etc. vorgekommen sind, ist allgemein bekannt, während sie gegenwärtig nur noch und zwar viel weniger mit Arghelblättern, selten auch wohl mal mit einigen Blättern der *Senna acutifolia Bischoffiana* und *S. ovalifolia* gemengt vorkommen, in Folge dessen Batka die Forderung an die Pharmaceuten ergehen lässt, die Alexandrin Senna nur dann zu kaufen, wenn sie ganz ungemengt und also auch frei von Arghelblättern sey. — Wenn dieses nur erst einmal constant zu erreichen möglich wäre!

2. Die *Tripolitaner* Sennesblätter wachsen bekanntlich eben so wenig in Tripolis wie die Alexandrin in Alexandrien, indem sie ebenfalls die Blätter der in Oberägypten, Nubien und Sudan einheimischen *Senna acutifolia genuina* sind, zuweilen wohl mehr zufällig als absichtlich mit einigen Blättern der *Cassia obovata* und

*Solenostemma Arghel* gemengt. Sie gelangen nämlich zu 120 bis 130 Pfund in Ballen lose verpackt und auf Kameelen nach einem 350 geographischen Meilen langen Marsche durch die Staaten Tuareg, Imorscharh und Mursuc (in Fezzan) erzt nach Tripolis, wo sie in Folge der Transportweise sehr zerbrochen und aus dem Grunde unerwartet billig auftreten, dass die Einwohner der Nigerlande das ihnen so nothwendige Salz vom Rande des mittelländischen Meeres zu holen gezwungen sind und die dazu entsendeten Caravanenzüge nur gelegentlich zur Ausführung der Sennesblätter mit benutzt werden.

3. Die wahren *Mekka-* oder *Mokka-Sennesblätter* sind die Blätter der *Senna angustifolia vera*, denen sich zuweilen einige Blätter der *Senna ovalifolia genuina* beigemengt finden. Sie sind erst 1840 als eine besondere Sorte aus Arabien über Cairo und Alexandrien nach Triest gekommen und von hier aus in Deutschland eingeführt worden (vergl. Aleppo Sennesblätter). — An diese reihen sich nun:

a) Die sogenannten *Arabischen Sennesblätter* deshalb, weil sie in der süd-arabischen Landschaft Aden von der *Senna angustifolia Royleana* eingesammelt, dann sorgenlos noch feucht in Ballen verpackt und in diesen durch Verwandlung des Chlorophylls in Xanthophyll schmutzig gelb oder, wenn dabei auch eine Bildung von Ammoniak erfolgt, bräunlich werden, weshalb sie früher wohl häufig, aber in der letzteren Zeit wegen ihrer Verdorbenheit wohl gar nicht mehr verlangt und im Handel zurück gedrängt worden sind. Wegen ihrer Versendung durch Indien nach Europa sind sie bekanntlich auch *Indische Sennesblätter* genannt worden. — Dagegen haben

b) Die sogenannten *Tinevelly-Sennesblätter* vielmehr Anspruch auf die Benennung *Indische Sennesblätter*, weil sie wirklich in Indien gewonnen werden, und zwar ebenfalls von der *Senna angustifolia Royleana*, wie dieser Strauch bekanntlich in den indischen Provinzen Agra, Bombay und Madras angebaut wird, wodurch derselbe nicht allein viel üppiger vegetirt, sondern auch ungleich grössere Blätter entwickelt, welche letzteren davon mit so grosser Sorgfalt gepflückt und getrocknet werden, dass sie sich wegen der Reinheit und des schönen und grünen Ansehens einer allgemeinen Aufnahme zu erfreuen gehabt haben, welche jedoch, wegen der durch ihren grösseren Gehalt an Schleim bedingten Uebelstände bei Arzneiformen daraus in Apotheken, bereits schon eine gewisse Beschränkung erfahren haben.

4. Die *Aleppo-Sennesblätter* sind von 1833 bis 1840 nach Batka eine vorübergehende Erscheinung gewesen, indem man in Triest ein Gemisch der Blätter von *Senna angustifolia genuina* (Mokka-Senna) und von *Senna obovata* herstellte und in den Handel brachte, als ein gemengtes Seitenstück zu der früheren Alexandriner Senna.

Da nun nach Batka die früher unterschiedene *Senna obtusata* mit der *Senna obovata* als identisch erklärt worden ist, so fallen

folgerichtig auch die Blätter beider Arten zu einer Sorte zusammen, die wir nun zweckmässig

5. Die *breitblättrigen Sennesblätter* nennen können, mögen sie von der Naturform oder den mit „pilosa“ und mit „platycarpa“ bezeichneten Spielarten der *Senna obovata* herstammen. Gewöhnlich treten sie im Handel als breitblättrige Aleppo-Sennesblätter auf, aber so sorgenlos mit Blattspindeln und Hülsen gesammelt und getrocknet, dass jeder gewissenhafte Apotheker sie schon selbst zurückweist, weshalb sie auch nur ein beschränkter Handelsartikel geworden sind.

Die allgemeinen Resultate dieser Nachweisungen bestehen also darin 1) dass nur die Alexandriner und die Tripolitaner Sennesblätter für den Arzneigebrauch zulässige und deshalb die currentesten Sorten des Handels geworden sind und bleiben müssen; 2) dass die Tinevelly-Senna sich wohl für den Handverkauf in Apotheken, aber nicht zu Arzneiformen eignet; 3) dass die übrigen vorhin angeführten Sorten für alle Zwecke zurückzuweisen sind; 4) dass Aleppo-, Arabische-, Tunis-, Senegal-, Portroyal- und italienische Sennesblätter erloschene Begriffe sind, und 5) dass von *Senna acutifolia* Bischoffiana und *S. ovalifolia* noch keine besondere Sennesblättersorten, und von der *Senna Hookeriana* noch gar keine Blätter, weder allein noch anderen Sorten beigemischt, im Handel vorgekommen sind.

Ich hoffe, dass ich hier nach den von Batka vereinzelt und zerstreut gemachten Angaben über die merkantilischen und pharmacognostischen Verhältnisse der Sennesblättersorten des Handels keine Fehler gemacht habe, widrigenfalls sie Batka sonst wohl zu berichtigen die Güte haben würde.

Inzwischen hat eine Sendung von Sennesblättern, welche Dr. Bowerbank von Jamaika an Dr. Tilbury Fox in London mit einigen Nachrichten darüber gemacht hatte, die Bedeutung der problematisch gebliebenen sogenannten

*Foka Sennae porturegalis* endlich völlig aufgeklärt. Nach Bentley (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 447) betrifft die an Fox eingesandte Senna die Blätter von *Senna obovata* Batka (*Cassia obovata* Colladon; *Cassia porturegalis* Bancroft) und ist er der Ansicht, dass dieser Sennastrauch schon in früheren Zeiten aus dem tropischen Afrika nach Jamaika verpflanzt und hier in der Weise naturalisirt worden sei, dass er auf dieser Insel gegenwärtig, namentlich bei *Port-Royal* als wildwachsend auftrete. Eine *Port-Royal-Senna* existirt also doch, gleichwie schon früher, auch jetzt noch, wenn sie auch nicht in unseren Handel kommt, weil sie auf Jamaika nicht allein allgemein angewandt, sondern selbst den gewöhnlichen Sennesblättern vorgezogen wird, und berichtet Dr. Bowerbank, dass er sie schon seit 30 Jahren mit den besten Erfolgen angewandt habe, womit auch von Fox angestellte Versuche völlig übereinstimmen.

Wenn aber Pereira und jetzt auch Bentley angeben, dass die Port-Royal-Senna mit den Alexandrinischen Sennesblättern über-



einkomme, so ist dieses wenigstens gegenwärtig nur noch in so weit richtig, dass die Blätter von *Senna obovata* der alexandrinischen *Senna*, welche eigentlich ja nur aus den Blättern der *Senna acutifolia genuina* bestehen soll, bloß mehr oder weniger beigemengt werden, früher häufig, nunmehr aber wenig oder gar nicht mehr, während die Port-Royal-Senna nach obigen Mittheilungen nur allein die Blätter von der *Senna obovata* betreffen.

*Bestandtheile der Sennesblätter.* Ueber die eigenthümlichen organischen Bestandtheile der Sennesblätter sind ferner unter der Leitung anfangs von Buchheim und darauf von Dragendorff sehr aufklärende Versuche von M. Kubly angestellt worden, deren Resultate derselbe dann zu seiner Inaugural-Dissertation (Ueber das wirksame Princip und einige andere Bestandtheile der Sennesblätter. Von M. Kubly. Dorpat 1865 bei Mattiesen) verwendet hat, woraus nun Dragendorff den wesentlichen Inhalt in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland IV, 429—444 und 465—469“ mit dem Bemerken vorlegt, dass er die Untersuchungen über den wirksamen Bestandtheil der Sennesblätter noch fortsetzen lasse, dass es bereits gelungen sei, in der *Radix Rhei* und der *Cortex Rhamni frangulae* eine sehr ähnliche und vielleicht identische Substanz nachzuweisen, und dass er die Resultate auch darüber bald mittheilen zu können hoffe.

Lässt nun auch diese Arbeit noch einige Lücken und Wünsche übrig, deren Beseitigung jedoch noch versprochen worden ist, so kann doch wohl so viel daraus gefolgert werden

1) Dass der wirksame Bestandtheil der Sennesblätter ein nicht dialysirbarer (also ein unkrystallisirbarer) und glucosidischer, den Säuren angehöriger Körper ist, der daher *Cathartinsäure* genannt worden ist, welche in den Blättern zum Theil frei, aber größtentheils an Kalkerde und Talkerde gebunden vorkommt.

2) Dass diese Cathartinsäure es ist, welche vor ihrer purgirenden Wirkung zugleich auch die bei vielen Individuen auftretenden Leibesmerzen als Folge ihrer Einwirkung hervorruft (Jahresb. für 1857 S. 73 und für 1858 S. 79), dass also diese nicht von einem anderen in Alkohol löslichen und dadurch aus den Blättern ausziehbaren Bestandtheil bedingt werden, worüber am Schluss dieses Referats bei den zweckmässigen Arzneiformen aus den Blättern noch ein Weiteres vorkommen wird.

3) Dass die Sennesblätter die von Ludwig (Jahresb. für 1864 S. 113) angegebenen beiden Glucoside: *Sennapikrin* und *Sennacrol* enthalten, welche aber leider nicht weiter dargestellt und erforscht wurden, dass aber das *Chrysoretin* von Bley & Diesel (Jahresb. für 1848 S. 51) und die *Chrysophansäure* von Martius und Batka (Jahresb. für 1857 S. 72 und für 1864 S. 9; 114) noch sehr gemengte Massen betreffen, die nur geringe Mengen von dem Farbstoff einschliessen, welchen Kubly dargestellt und chemisch characterisirt, aber noch nicht benannt hat, weil es unentschieden geblieben ist, ob man ihn als eigenthümlich oder, gleichwie wahrscheinlich auch

das Emodin (Jahresb. für 1858 S. 16 und für 1865 S. 200), als eine Verbindung der Chrysophansäure mit Wasser zu betrachten haben wird. Und

4) Dass die Sennesblätter eine eigenthümliche Zuckerart enthalten, welche Kubly wegen ihrer dem Mannit ähnlichen Beschaffenheit *Cathartomannit* genannt hat.

Bei der *Bereitung* der in Berührung mit der Luft sehr veränderlichen Cathartinsäure ist es erforderlich, dass man die Auszüge aus den Blättern und späteren Lösungen der Säure bei Abschluss der Luft verdunstet, und Kubly wandte dazu den Vacuum-Apparat von Lenz an. Die Operationsweise ist nun folgende:

Die gereinigten Sennesblätter werden mit heissem Wasser übergossen, bis zum folgenden Tage damit maceriren gelassen, der braune Auszug ablaufen gelassen, nachgepresst, geklärt und im Lenz'schen Apparat zur Syrupconsistenz verdunstet, wobei die Tinelley-Senna, welche zu den Vorversuchen angewandt worden war, 70 Proc. eines dickflüssigen und braungelben Extracts lieferte, während dessen Farbe und Quantität der dann angewandten Alexandriner Senna nicht angegeben worden ist, sich aber wohl nicht wesentlich verschieden gezeigt haben dürften. Das dickflüssige Extract wird dann mit seinem gleichen Volum absolutem Alkohol versetzt und stark durchgeschüttelt, wodurch eine aus Schleim und unwirksamen Salzen bestehende Ausscheidung erfolgt, von der man nach dem Absetzen die dunkelbraune Flüssigkeit abgiesst und filtrirt, um diese nun weiter so lange mit absolutem Alkohol zu vermischen, als eine zweite Ausscheidung erfolgt, welche die wirksame Cathartinsäure enthält. Man kann auch, um mehr davon zu gewinnen, den ausgeschiedenen Schleim etc. noch mit einer angemessenen Menge von 52procentigem Weingeist schüttelnd ausziehen und diesen Auszug der dunkelbraunen Flüssigkeit vor deren weiterem Versetzen mit absolutem Alkohol zufügen. Die noch unreine und in Wasser leicht lösliche Verbindung der Cathartinsäure mit Kalk- und Talkerde scheidet sich nun durch den Alkohol in langen, gelbbraunen Flocken ab, welche sich bald schwarz färben und zu einer klebrigen Masse zusammensintern, die man nach dem Abgiessen der Flüssigkeit mit 85procentigem Weingeist knetend auswäscht, dann noch feucht in wenig Wasser löst und aus der filtrirten Lösung wieder durch absoluten Alkohol niederschlägt. Nach dem Auswaschen mit 85procentigem Alkohol wird der Niederschlag noch einige Male eben so in wenig Wasser aufgelöst, mit absolutem Alkohol niedergeschlagen und mit Alkohol von 85% ausgewaschen. Dann löst man ihn wieder in wenig Wasser, filtrirt, setzt für allemal 6 Pfund Sennesblätter 60 Tropfen Salzsäure von 1,12 hinzu, entfernt den dadurch entstehenden, flockigen und bräunlich gelben, aus Cathartinsäure und etwaigem Albumin bestehenden Niederschlag durch Filtration und fügt nun zur Bindung des Kalks und der Talkerde so lange Salzsäure hinzu, als dadurch noch eine Ausscheidung erfolgt, welche jetzt eine nahezu reine Cathartinsäure ist. Dieselbe wird so lange mit reinem Wasser gewaschen, bis dieses

nicht mehr auf Salzsäure reagirt. Sie ist dann braun und nach dem Trocknen schwarz. Man löst sie nun endlich in siedendem 60procentigem Weingeist auf, scheidet sie aus der filtrirten Lösung durch Vermischen mit Aether wieder ab und trocknet sie nun im luftleeren Raume, worauf sie als ganz rein angesehen wurde, zumal Alkohol, Aether und Chloroform ihr keine fremden Stoffe mehr entzogen.

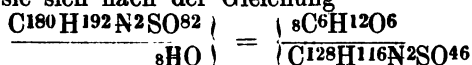
Die reine *Cathartinsäure* bildet eine amorphe, matte und auf dem Bruche glänzend schwarze Masse, färbt den Speichel dunkelbraun, schmeckt dabei anfangs gar nicht und nachher etwas adstringirend und bestimmt sauer, löst sich in Aether gar nicht, in Wasser und 92gewichtsprocentigem Weingeist fast gar nicht, aber leicht in 34 bis 60gewichtsprocentigem Weingeist. Aus der Lösung in Weingeist wird sie durch unorganische und, wiewohl viel weniger, durch Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure, aber gar nicht durch Gerbsäure gefällt. Kocht man aber die weingeistige Lösung mit einem Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure, so spaltet sie sich in Zucker und in *Cathartogeninsäure*, die sich in braungelben Flocken ausscheidet. Von ätzenden und, unter Entwicklung von Kohlensäure, auch von kohlensauren Alkalien wird sie leicht und mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst, und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert wieder gefällt, aber verändert in schwärzlichen Flocken und, unter Entwicklung von etwas Schwefelwasserstoff, wenn man die Lösung in Alkalien eine zeitlang gekocht hat, ohne dass die Flüssigkeit dann erzeugten Zucker enthält. Eine kalt bereitete neutrale Lösung der Cathartinsäure in Ammoniakliquor wird weder durch Brechweinstein und Gerbsäure noch durch Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid gefällt, aber *salpetersaures Silberoxyd* bildet darin einen bräunlichen und flockigen, *Zinnchlorür*, *Quecksilberchlorid* und *schwefelsaures Kupferoxyd* einen gelbbraunlichen, flockigen, und *essigsäures Bleioxyd* einen röthlichbraunen, flockigen und in Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Erhitzt man die Säure in einer Glasröhre, so sublimirt sich daraus ein gelber, öartiger Körper, und beim Erhitzen auf Platinblech schmilzt sie nicht, aber sie zersetzt sich unter Aufblähen und Zurücklassen einer schwer (und ganz?) verbrennbaren Kohle. Um mit dieser reinen Cathartinsäure z. B. 2 flüssige Stuhlgänge hervorzubringen, ist davon nach den darüber angestellten pharmacologischen Versuchen wenigstens  $1\frac{1}{2}$  Gran erforderlich, und bewirkt auch sie gewöhnlich die denselben vorhergehenden Leibschmerzen, wie diese von einem Auszug der Blätter mit Wasser bekannt sind.

Ein wohl unerwartetes Resultat haben die Versuche über die elementare Beschaffenheit der Cathartinsäure ergeben, indem sich dieselbe dabei als eine schwefelhaltige, Sbasische und nach der Formel  $C^{180}H^{192}N^2SO^{82}$  zusammengesetzte Säure herausstellte, welche danach mit  $H^8 + C^{180}H^{178}N^2SO^{74}$  ausgedrückt werden muss, indem die damit erzielten amorphen Salze von Bleioxyd und von Silberoxyd den Formeln  $Pb^8 + C^{180}H^{178}N^2SO^{74} + 4Pb$  und  $Ag^8 +$

$C^{180}H^{178}N^2SO^{74}$  entsprechen. Das erstere würde also ein basisches Salz sein. Die Darstellung irgend eines krystallisirten Salzes wollte dagegen nicht gelingen.

Kubly hat auch noch einmal wieder die Erfahrung bestätigt, dass Alkohol aus den Sennesblättern um so weniger Wirksames auszieht, je stärker derselbe ist, und wenig oder gar nichts daraus aufnimmt, wenn die Stärke desselben 80 Procent überschreitet, dass aber Wasser das Wirksame daraus ziemlich leicht und vollständig extrahirt, welches, wie Kubly nun nachgewiesen hat, die Cathartinsäure betrifft, und das Paradoxe, was darin zu liegen scheint, dass die Säure im reinen Zustande von Wasser fast gar nicht aufgelöst wird, findet dadurch eine Erklärung, dass sie in den Blättern mit Kalk- und Talkerde verbunden vorkommt zu Verbindungen, welche vom Wasser leicht gelöst werden, aber in Weingeist eben so unlöslich sind, wie die reine Säure selbst.

Wie schon oben angeführt, so ist die Cathartinsäure ein Glucosid, indem sie sich nach der Gleichung



mit 8 Atomen Wasser umsetzen lässt in 8 Atome Traubenzucker und in 1 Atom von einer neuen Säure, welche Kubly

*Cathartogeninsäure* =  $C^{128}H^{116}N^2SO^{46}$  genannt hat. (Inzwischen differiren in der obigen Gleichung, welche Kubly's Worten getreu entspricht, die Producte um  $-4C$ ,  $+4H$  und  $+4O$  von den Materialien, worüber die Abhandlung keine Auskunft gibt). Die Umsetzung findet Statt, wenn man eine gesättigte Lösung der Cathartinsäure in Alkohol mit  $\frac{1}{3}$  ihres Volums Salzsäure von 1,16 Sp. G. etwa 2 Minuten lang kocht, wobei sich die neue Säure abscheidet, so dass man sie jetzt nur noch abzufiltriren, mit reinem Wasser völlig auszuwaschen, im luftleeren Raume zu trocknen und zu Pulver zu zerreiben hat.

Die Cathartogeninsäure bildet dann ein schmutzig gelbbraunes Pulver, schmeckt schwach sauer und etwas zusammenziehend, ist unkrystallisirbar, in Wasser und Aether unlöslich, aber löslich in schwachem und starkem Alkohol, die Lösung darin reagirt sauer und wird, gleichwie die der Cathartinsäure, durch sowohl unorganische Säuren als auch durch Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Essigsäure (aber nicht durch Gerbsäure) in Flocken gefällt. Sie löst sich in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien und wird durch Säuren daraus wieder niedergeschlagen. Die Lösung der Cathartogeninsäure in Ammoniak gibt eben so, wie die der Cathartinsäure darin, durch die bei dieser angeführten Metallsalze amorphe und röthlichbraune Niederschläge, während Brechweinstein, Gerbsäure, Kaliumeisencyanid und Kaliumeisencyanür keine Fällung darin bewirken. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht, bläht sich aber mit Zerstörung auf und lässt eine sehr schwer verbrennbare Kohle zurück. — Sie scheint nicht ganz unwirksam zu seyn, wenigstens hatten 0,3 Grammen (=  $\frac{4}{5}$  Gran) binnen 6 Stunden 3 halbfüssige Stühle und vorher geringes Leibschneiden hervorgebracht.

Der Farbstoff wurde aus den Alkohol-Flüssigkeiten, woraus die Cathartinsäure abgeschieden worden war, auf folgende Weise gewonnen: Sie wurden, bis zur Extractconsistenz verdunstet, das aromatisch-bitter schmeckende Extract so oft wiederholt mit Aether schüttelnd behandelt, bis sich derselbe nicht mehr gelb färbte, von den vermischten Flüssigkeiten der Aether abdestillirt und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Chrysoretin von Bley & Diesel in Gestalt einer öligen, braungelben, aromatisch riechenden und sehr bitter schmeckenden Materie zurückblieb, in welcher unter einem Mikroskop viele rothbraune, warzige und mit weissen Nadeln von einer Fettsäure umgebene Krystalle erkannt wurden. Durch wiederholtes Behandeln mit kaltem 52gewichtsprocentigen Alkohol wurde daraus die öligharzige und aromatisch riechende Materie ausgezogen und als Rückstand ein gelbes, pulverförmiges und im Ansehen der Chrysophansäure ähnliches Gemisch des Farbstoffs mit der Fettsäure erhalten, woraus kalter Ammoniakhaltiger Weingeist den ersteren völlig löste und die Fettsäure zurückliess. Die von dieser getrennte Lösung wurde mit Salzsäure gesättigt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand durch Wasser von Salmiak befreit, dann in heissem 91gewichtsprocentigem Weingeist gelöst und die filtrirte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Schon beim Erkalten schied sich der Farbstoff grösstentheils amorph und darauf zum kleineren Theil in Warzen ab, und er betrug aus 6 bis 8 Pfund Sennesblätter nur  $6\frac{2}{5}$  Gran.

Der so erhaltene Farbstoff stimmt in seinen Eigenschaften mit denen der Chrysophansäure fast völlig überein, aber er hat eine röthlich braune Farbe, wird selbst aus einer concentrirten Lösung in Alkohol nicht durch Aether gefällt und ist nach der Formel  $C^{10}H^{10}O^4$  (oder  $C^{20}H^{20}O^8$ ) zusammengesetzt, so dass er, wenn die Chrysophansäure nach Rochleder & Heldt (Jahresber. für 1862 S. 24) nach der Formel  $C^{10}H^8O^3$  (oder  $C^{20}H^{16}O^6$ ) zusammengesetzt ist, als eine Verbindung dieser Säure mit Wasser angesehen werden könnte, worüber Kubly jedoch noch nicht zu entscheiden wagt. Aber Batka's angeblich „reine Chrysophansäure“ erklärt Kubly für ein Gemisch von einer wachsartigen Materie, einer freien Fettsäure, einer grünlichen öl-harzigen Substanz und von Spuren des eben beschriebenen Farbstoffs.

Der Cathartomannit ist in dem Rückstande enthalten, welcher bei dem vorhin erwähnten Ausziehen des Farbstoffs mit Aether übrig geblieben war, und welcher im Wesentlichen ein Gemisch der Glucoside ist, welche Ludwig unter den Namen *Sennapikrin* und *Sennacrol* beschrieben hat, aber auch eine kleine Menge von veränderter Cathartinsäure enthält. Um aus diesem Rückstande den neuen Zucker zu isoliren, wird derselbe wiederholt mit 86gewichtsprocentigem Alkohol ausgezogen, von den vermischten Auszügen der Weingeist abdestillirt, das wässrige, syrupförmige und bräunliche Liquidum mit Bleizucker und Bleiessig ausgefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei

befreit, und die filtrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet, wobei sie einen süsslich, hintennach bitterlich schmeckenden Syrup zurückliess. Wurde nun dieser Syrup mit Alkohol überschichtet unter einer Glasglocke ruhig stehen gelassen, so bildete sich darin eine grosse Menge von warzenförmigen Krystallen des Cathartomannits. Um dieselben dann von der syrupartigen und bitterlich schmeckenden Mutterlauge zu befreien, wurden sie zwischen Löschpapier ausgepresst, in Wasser gelöst, die Lösung mit Kohle behandelt und nach dem Filtriren wieder zum Syrup verdunstet, der nun mit absolutem Alkohol überschichtet nach einigen Tagen völlig farblose und reine Krystalle von dem Zucker lieferte.

Der so erhaltene Cathartomannit krystallisirt in Warzen, schmeckt eben so süss wie Rohrzucker, löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in gewöhnlichem Alkohol, und gar nicht in absolutem Alkohol und in Aether. Er ist nicht gährungsfähig, entwickelt beim Erhitzen keinen Geruch nach Caramel, dreht die Polarisationsebene des Lichts nach Rechts um  $51^{\circ},3$ , verhindert die Fällung von Kupferoxyd durch Alkali, reducirt aber das Kupferoxyd selbst nach vorhergegangenen Kochen mit Schwefelsäure nicht. Eben so reducirt er weder die Lösungen von Quecksilber-, Platin- und Goldsalzen, noch eine mit Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Bei der Elementar-Analyse des Cathartomannits wurden der Formel  $C^{42}H^{88}O^{38}$  gut entsprechende Resultate erhalten.

Ueber die Zweckmässigkeit der Arzneiformen von den Sennesblättern spricht sich Kubly folgendermaassen aus:

Wie wünschenswerth und zweckmässig auch die Einführung der reinen Cathartinsäure als ein sicheres und constantes Mittel erscheint, so steht ihr doch die schwierige und kostspielige Bereitung derselben aus den Blättern sehr entgegen.

Die beobachteten Verhältnisse der Cathartinsäure erklären ferner sehr leicht, wie sich in der Praxis alle Sennapräparate in der Wirkung unsicher zeigen konnten, bei deren Herstellung Alkalien angewendet wurden, wie dagegen aber Säuren, besonders Pflanzensäuren die Wirkungen eher verstärken als vermindern können.

Das in gewöhnlicher Weise dargestellte Extractum Sennae ist unzuverlässig und die Tinctura Sennae völlig unzweckmässig.

Das Ausziehen der Sennesblätter mit starkem Alkohol hat nur in so fern eine Bedeutung, als dadurch gewisse unnütze Bestandtheile daraus entfernt werden. (Entspricht aber solches den Kosten?)

Die zur längeren Conservirung empfohlene Verdunstung des Infusum Sennae compositum bis zur Extractdicke ist wegen der leichten Zersetzbarkeit der Cathartinsäure nur dann zu billigen, wenn man sie im luftleeren Raume ausführt.

Die beste Anwendungsform der Sennesblätter bleibt nach Kubly, wenn man nicht die reine Cathartinsäure oder die durch Alkohol ausgefällten Salze derselben mit Kalk- und Talkerde befeuchten und gebrauchen will, bis auf Weiteres immer noch ein frisch gemachter Auszug mit Wasser (vrgl. S. 120 den Art. „Rhamnus“).

Zu einem sehr abweichenden Resultate ist dagegen Rau (Americ. Journ. of Pharmac. XXXVIII, 193 und Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 92) bei seiner chemischen Untersuchung der Sennesblätter gekommen. Derselbe behauptet übrigens ebenfalls, dass in den Sennesblättern keine Chrysophansäure vorkomme, und das schliessliche Resultat seiner analytischen Untersuchung besteht darin, dass die Sennesblätter im Wesentlichen die folgenden Bestandtheile enthalten:

Sennin

Ein in Alkohol und Aether lösliches Harz

Gummi

Zucker

Eiweiss

Brauner Farbstoff

Chrysoretin (gelber Farbstoff)

Chlorophyll

Kalkerde

Gallussäure und noch eine andere organische Säure.

Den eigenthümlichen abführend wirkenden Bestandtheil der Sennesblätter soll das *Sennin* betreffen und dieses auf folgende Weise daraus rein erhalten werden: Man kocht die Sennesblätter 15 Minuten lang mit Wasser, lässt die Abkochung ablaufen und auspressen, fällt sie mit Bleiessig, filtrirt, fällt aus dem Filtrat den Ueberschuss von Blei mit Schwefelwasserstoff, filtrirt das Schwefelblei ab, behandelt es nach dem Auswaschen und Trocknen mit Aether und lässt den abfiltrirten Aether freiwillig verdunsten, wobei er das Sennin zurücklässt.

Das so erhaltene Sennin bildet schmutzig weisse, nadelförmige Krystalle, welche anfangs geschmacklos sind, aber allmählig einen ekelhaften und lange anhaltenden bitteren Geschmack hervorrufen. Sie schmelzen beim Erhitzen, verkohlen und verbrennen dann völlig, sind unlöslich in kaltem und heissem Wasser, auch unlöslich in kaltem Alkohol, aber löslich in heissem Alkohol, in Aether und in Chloroform. Diese Lösungen reagiren neutral. Sie lösen sich nicht in verdünnter Essigsäure und Alkalien. 5 Gran davon bewirkten in Zeit von 5 Stunden eine kräftige Purganz, in Folge welcher dieser Körper als der wirksame Bestandtheil der Sennesblätter betrachtet wird.

Von diesen nadelförmigen Krystallen erhielt Rau kaum 5 Gran aus 8 Unzen Sennesblätter. Die Gewinnung derselben, d. h. die Ausfällung mit Schwefelblei oder das Anhaften an demselben, sieht nicht sehr wahrscheinlich aus, dagegen aber wohl die hinzugefügte Bemerkung, dass Thierkohle, welche mit der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit geschüttelt, dann wieder abfiltrirt und getrocknet worden war, beim Behandeln mit Aether noch etwas von den Krystallen gegeben habe.

Aber wie dem nun auch sein mag, so scheint mir Rau's Angabe doch noch einer gründlichen Nachprüfung und eventuellen Bestätigung zu bedürfen.

## Papilionaceae. Papilionaceen.

*Pterocarpus*. Ueber ein in der neuesten Zeit aus Australien in den europäischen Handel gekommenes

*Kino liquidum* macht Martin (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. IV, 51) einige Mittheilungen. Vorzüglich kommt dieses flüssige Kino in den englischen Handel, worin man es Kinosaft nennt. Martin konnte weder über den Ursprung noch über die Gewinnungsweise nähere Nachrichten erhalten. (Ist es nicht der Saft aus *Eucalyptus resinifera*, welchem Baume man bekanntlich das „Kino australe s. Novae Hollandiae“ zuschreibt?)

Dieser Kinosaft variirt im Gehalt an festen Bestandtheilen, und der concentrirteste enthält davon etwa 40 Procent, und nach diesem Gehalte, den man durch Verdunsten ermittelt, richtet sich der Handelswerth desselben. Enthält er 40 Procent fester Bestandtheile, so bezahlt man den Liter davon mit 3 Franken, und der durch Verdunsten daraus erzielte Rückstand kommt auf 8 Franken zu stehen.

Mit diesem Kinosafte hat auch schon eine Verfälschung begonnen, indem man ihn mit Catechu versetzt und verdunstet, um ihn so als festes Kino zu verkaufen. Diese Verfälschung soll jedoch schon durch den süßen zuckerartigen Geschmack des Catechu's erkannt werden können.

Dieser bemerkt endlich, dass man durch Verdunsten des unverfälschten Kinosafts sehr leicht völlig reines, trocknes Kino herstellen könne. (Ist aber dieses flüssige Kino nicht der Saft von *Pterocarpus Marsupium*, sondern von *Eucalyptus resinifera*, so kann der beim Verdunsten desselben verbleibende Rückstand auch nicht als ein in Apotheken zulässiges Kino betrachtet werden).

*Physostigma venenosum*. Wie diese Phaseolee auch anderswo als in der natürlichen Heimath gedeihet und angebauet werden könnte, zeigt folgende briefliche Nachricht vom Dr. Peckolt, Apotheker in Cantagallo an Dittrich in Prag (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 386):

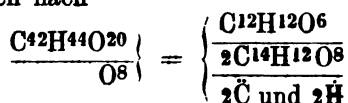
„Meine Calabarpflanze würde jetzt wenigstens 40 bis 50 Fuss Höhe haben, doch besorgte ich, dass die Ranken durch die hiesigen sehr heftigen Gewitterstürme beschädigt werden könnten, sägte dieselben daher unten ab und legte die Bohnenpflanze auf ein Gestell, welches jetzt eine üppige, obwohl niedrige Laube bildet, von 36 Fuss Länge, 4 Fuss Breite und 8 Fuss Höhe, ganz von der Ranke bedeckt. Letztere hatte circa 50 Blüthentrauben, welche jetzt schon sämmtlich 3 Zoll lange und mehr als daumensdicke Fruchthülsen haben, und zwar einige Trauben bis zu 30 Stück.“

Wahrscheinlich sind aber wohl nicht die Ranken selbst, sondern nur die aufrechten Stützen für dieselben unten abgesägt worden.

*Spartium Scoparium*. Das in dieser Papilionacee von Stenhouse (Jahresb. für 1851 S. 68) neben Spartein entdeckte



*Scoparin* =  $C^{42}H^{44}O^{20}$  verwandelt sich nach Hlasiwetz (Journ. für pract. Chemie XCVIII, 213), wenn man es mit festem Kalihydrat zusammenschmilzt, unter Aufnahme von 8 Atomen Sauerstoff ganz einfach nach



unter Entwicklung von Kohlensäure und Wasser in *Phloroglucin* und in *Protocatechusiure*, woraus er den Schluss zieht, dass das Scoparin in die Reihe der Quercetine (Jahresber. für 1864 S. 9) gehöre, was er aber noch genauer verfolgen will.

## b. Pharmacognosie des Thierreichs.

**Classis: Mammalia**

**Ordo: Prensiculantia.**

*Castor Fiber.* Eine noch nicht dagewesene grobe Betrügerei des Bibergeils ist von Andberg (Upsala Läkareförenings Förhandlingar. 1865—1866. p. 97) aufgedeckt worden. Es war davon eine Portion von 5 Pfund aus Deutschland nach Upsala gekommen, wovon nur einige wenige Beutel nicht verfälscht waren. Alle Beutel hatten völlig die Form, welche sie bei den lebenden Thieren haben müssen, und waren sie also nicht, wie gewöhnlich, zusammen- oder plattgedrückt. Einige der falschen Beutel waren auch mit Firniss überzogen, um die Fugen der Oeffnungen zu verdecken, durch welche der falsche Inhalt hineingebracht worden war. Dieser falsche Inhalt stellte sich bei einer genaueren Betrachtung, als getrocknetes Fleisch heraus, durchzogen mit vegetabilischen Fasern, welche die Häute vorstellen sollten, in welche die echten Castoreumsäcke das Bibergeil bekanntlich eingeschlossen enthalten. Das Fleisch und die Fasern waren durch ein fremdes Harz zu einer Masse von der gewöhnlichen Consistenz des Bibergeils zusammengebacken.

**Classis: Pisces**

**Ordo: Malacopterygii subbranchii.**

*Acipenser Huso, Güldenstädtii* etc. Auf eine neue und gegenwärtig häufig vorkommende Verfälschung der *Hausenblase* macht Soubeiran (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. IV, 326) aufmerksam, nämlich auf die mit Gelatina, theils in Blättern mechanisch untermengt und theils der wahren Hausenblase incorporirt.

Eine mechanische *Untermengung* mit Blättern der Gelatina ist leicht und auf mehrfache Weise zu erkennen:

Die echte *Hausenblase* löst sich bekanntlich beim Kochen mit Wasser fast vollständig auf, und hat die noch warme, völlig *neutral* reagirende Lösung entweder keinen oder einen nur schwachen und nicht unangenehmen Fischgeruch, während die zur Beimengung benutzte *Gelatina* sich fast niemals völlig in heissem Wasser löst, sondern einen reichlichen Bodensatz zurücklässt, und die noch warme stets etwas *sauer* reagirende Lösung schleimiger ist und widrig riecht.

Beim Verbrennen und Einäschern der Kohle erhält man von der echten *Hausenblase* nur sehr wenig von einer dunkelrothen Asche, während die *Gelatina* eine viel grössere Menge von einer weissen Asche liefert, die reich an kohlensaurem Kalk ist und auch Spuren von Chlor und Schwefelsäure ausweist.

Die echte *Hausenblase* zeigt ferner auf Bruchflächen einen eigenthümlichen schimmernden (*subnitreux*) Glanz, was mit der *Gelatina* nicht der Fall ist.

Taucht man ferner ein Stückchen in wenig warmes Wasser, so wird dasselbe von echter *Hausenblase* in wenig Augenblicken weiss und undurchsichtig, dann erweicht es und quellt nach allen Richtungen hin ganz gleichmässig auf, so dass man dann unter einem Mikroscope ziemlich ungeschlossene Vierecke sieht, während die *Gelatina* glasartig durchsichtig wird, sich unregelmässig aufbläht in der Art, dass sie das Ansehen eines Streifen bekommt, dessen breitesten Flächen den Bruchflächen entsprechen.

Unter einem Mikroscope erkennt man in der echten *Hausenblase* zerstreute Knäuel von Fasern, die aus dem elastischen Fasergerewebe entstanden sind, während in der *Gelatina* keine eigenthümliche Structur erkannt werden kann oder nur mehr oder weniger durchscheinende ungleiche Partien in der Substanz, die durch das Zerschneiden mit dem Messer entstanden waren.

In Essigsäure endlich erweicht die echte *Hausenblase* und quellt damit zu einer Art Gelee auf, worin jede Spur der Structur verschwunden ist, aber unter einem Mikroskop sehr leicht die Wände der Gefässe und Zellen des elastischen Fasergerewebes zu erkennen sind, während die Essigsäure bei der *Gelatina* nur das Volum derselben vermehrt.

Schwieriger dagegen ist eine *Incorporirung* der *Gelatina* in die *Hausenblase* zu erkennen, und leistet hier ein Mikroskop die besten Dienste, wenn man ein Stückchen der verdächtigen *Hausenblase* in warmes Wasser bringt, indem man dann nur den Rand des Stücks sehr durchsichtig werden sieht, aber keine Spur von der Structur, weil sich die *Gelatina* ausdehnt.

Zur Unterscheidung der sogenannten *brasilianischen Hausenblase* (welche sehr wahrscheinlich nur die ganzen Schwimmblasen des Fisches mit der äusseren Peritonealhaut betrifft) von der echten russischen *Hausenblase* reicht es nach Soubeiran schon hin, wenn man Stücke davon mit heissem Wasser behandelt: denn während die echte russische *Hausenblase* sich fast ganz auflöst und beim Erkalten eine derbe, durchsichtige, fast ganz geruch- und

geschmacklose Gelee gibt, löst sich die brasilianische Hausenblase nur theilweise mit Bildung einer milchig trüben, weniger zusammenhängenden, widrig riechenden und schmeckenden Gelee auf, unter Zurücklassung von fasrigen Massen, aus deren Menge auch auf eine Vermischung beider Hausenblasen-Sorten ein Schluss gemacht werden kann.

**Classis: Insecta**

**Ordo: Coleoptera.**

*Lytta vesicatoria.* Dieselben *Canthariden*, welche von Bluhm (Jahresber. für 1865 S. 86 und 160; woselbst die Quelle seiner Abhandlung „Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 160“ nicht angegeben ist und daher hier nachgetragen wird) auf ihren Gehalt an Cantharidin geprüft worden waren, sind jetzt von Kubly (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 473) auch auf ihre unorganischen Bestandtheile (Asche) qualitativ und quantitativ untersucht worden.

Diese Canthariden enthielten 8,178 Proc. hyproscopischer Feuchtigkeit und mit derselben gewogen, gaben sie beim Verbrennen 5,79 Proc. Asche, welche in 100 Theilen enthielt:

Kalkerde	19,035
Talkerde	9,667
Kali	14,965
Natron	2,842
Phosphorsäure	35,066
Schwefelsäure	0,995
Kohlensäure	0,259
Kieselsäure (Sand etc.)	14,896
	<hr/> 97,743

Der Verlust = 2,257 betrifft unverbrannte Kohle, unbestimmbare Mengen von Chlor und Eisen, u. s. w.

Beim wiederholten Auskochen mit Wasser liessen diese Canthariden einen unlöslichen Rückstand von 68,29 Procent, welche beim Verbrennen 1,62 Proc. Asche lieferten. Die von den Canthariden mit Wasser erhaltenen und vermischten Abkochungen geben mit 96procentigem Alkohol einen Niederschlag, welcher von den Canthariden 3,903 Proc. betrug und davon 1,15 Proc. Asche gab, während die mit Alkohol ausgefällte Flüssigkeit beim Verdunsten 19,633 Proc. festes Extract lieferte, woraus 2,707 Proc. Asche erhalten wurden. Die obigen Bestandtheile der 5,79 Proc. Asche können danach (A) für die ganzen Canthariden, (B) für die in Wasser unlöslichen Bestandtheile, (C) für die in Wasser löslichen, aber in Alkohol unlöslichen und (D) für die in Wasser und in Alkohol löslichen Bestandtheile der Canthariden nach Procenten von denselben in folgender Art repartirt werden:

	(A)	(B)	(C)	(D)
Kalkerde	1,1031	0,4366	0,3400	0,3113
Talkerde	0,5597	0,1254	0,1917	0,2377

Kali	0,8664	0,0482	0,1366	0,6755
Natron	0,1634		0,0402	0,1222
Phosphorsäure	2,0303	0,3034	0,5770	1,2376
Schwefelsäure	0,0575	0,0528		0,0047
Kohlensäure	0,0149	0,0304		
Kieselsäure	0,8623	0,6008		0,0277
Chlor	?			0,0340

An diese Resultate knüpft Kubly dann noch einige theoretische Betrachtungen über die Verbindungsweise dieser Körper.

### Ordo: Hymenoptera.

*Formica rufa.* Zum Einfangen der lebenden *Ameisen* aus ihrem Haufen ohne Beimengung von Erde etc. hat Feldmann (Archiv der Pharmacie CLXXV, 252) ein eben so leichtes als kurzweiliges Verfahren gefunden, welches darin besteht, dass man grosse und mächtige Ameisenhaufen nach einer Seite hin abböscht und auf die abschüssige Böschung eine etwa 1 Fuss breite und  $\frac{3}{4}$  Fuss lange Schaufel von Weissblech, wie sie zum Aufnehmen von Kehlricht in Wohnzimmern allgemein im Gebrauche ist, schräg und glatt anlegt. Stört man dann die Kegelspitze des Haufens, so kommen die Ameisen daraus gleichsam wüthend hervor und rutschen stürmend an der Böschung hinab auf das Fegeblech, auf welchem man sie durch geeignetes Hin- und Herrücken leicht zu einem Knäuel zusammenbringt, um diesen dann rasch in einen bereit gestellten geräumigen Zuckerhafen von Glas zu schütten. Auf diese Weise kann man in wenig Secunden 1 bis 2 Unzen Ameisen rein einfangen. Um sich selbst gegen die anstürzenden Thiere zu schützen, hat man um den Griff des Fegeblechs einen kleinen Wulst von Heftpflaster angebracht und einige Tropfen Terpenthinöl oder Petroleum darauf ausbreiten gelassen, indem sie diese Barriere nicht überschreiten.

Zum Vertreiben der lästigen und bekanntlich oft überhand nehmenden Ameisen in geschlossenen Räumen, z. B. Speisekammern, hat Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 600) das zum Brennen auf Lampen gebräuchliche und daher überall sehr zugängliche Petroleum eben so wirksam als empfehlenswerth gefunden. Man stellt dasselbe in einer Obertasse auf dem Fussboden solcher Räume und ersetzt es darin während der Zeit, worin sie dieselben heimsuchen pflegen, in dem Maasse immer wieder, als es freiwillig langsam daraus wegdunstet, wozu man während eines Sommers höchstens  $\frac{1}{4}$  Pfund verbrauchen kann und daher keine in Betracht kommende Kosten davon hat.

### c. Pharmacognostische Miscellen.

1. *Coriamyrtin.* Ueber diesen im Jahresberichte für 1864 S. 124. bereits angeführten giftigen Körper hat Ribau (Compt. rend. LXIII, 663) weitere Mittheilungen gemacht.

Zu seiner Bereitung werden die Beeren, Blätter und jungen Triebe von der *Coriaria myrtifolia* (einzeln oder gemengt) zerquetscht, der Saft ausgepresst, mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, filtrirt, zur Syrupconsistenz verdunstet und dieses Extract nun wiederholt mit Aether schüttelnd ausgezogen, Das dann beim Verdunsten der Aether-Auszüge zurückbleibende noch gefärbte Coriamyrtin kann nun durch Umkrystallisiren mit Alkohol völlig rein erhalten werden. Aus 24 Centner von der frischen Pflanze bekam Ribau nur 87 Grammen reines Coriamyrtin.

Das reine Coriamyrtin bildet farblose schiefe rhomboidale Prismen, schmeckt bitter, wirkt sehr giftig, löst sich leicht in siedendem Alkohol und in Aether, in 70 Theilen Wasser von  $+ 22^{\circ}$  und in 50 Theilen Alkohol von  $+ 22^{\circ}$ . Es schmilzt beim Erhitzen farblos, wird aber in stärkerer Hitze gefärbt und zerstört. Die Lösung in Alkohol dreht die Polarisations-Ebene des Lichts nach Rechts. Verwandelt sich durch rauchende Jodwasserstoffsäure unter Abscheidung von Jod in einen weichen, schwarzen Körper, der sich nicht in Wasser löst, aber mit Alkohol eine Lösung gibt, die durch Natronlauge schön purpurroth wird, eine Färbung, die stabil ist, aber durch Wasser zerstört wird, und durch welche man noch 1 Milligramm Coriamyrtin deutlich erkennen kann.

Das Coriamyrtin ist ein neutraler Körper, und die Lösungen werden weder durch Phosphormolybdänsäure noch durch Platinchlorid gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Zerstörung mit schwarzer Farbe auf. Rauchende Salpetersäure löst es in der Kälte auf und Wasser scheidet dann daraus eine farblose Nitroverbindung ab. Salzsäuregas wirkt nicht darauf, aber verdünnte Salzsäure bildet daraus beim längeren Kochen eine gelbe, in Wasser nicht, aber in Alkohol lösliche Substanz, und eine Lösung, welche eine alkalische Kupferlösung reducirt, wahrscheinlich also ein unkrystallisirbares Glucosin, aber auch noch einen harzartigen Körper enthält. Alkalien verändern das Coriamyrtin mit brauner Färbung. Chlor und Brom bringen damit chlor- und bromhaltige Substitutionsproducte hervor.

Bei der Analyse des Coriamyrtins wurden Zahlen erhalten, welche eben sowohl der Formel  $C^{58}H^{72}O^{20}$  als  $C^{60}H^{72}O^{20}$  entsprechen, welche letztere von Ribau als wahrscheinlicher angesehen wird, wie die erstere.

Wasserfreie Essigsäure und  $\overline{HA}$  bilden damit beim Erhitzen bis zu  $+ 140^{\circ}$  unter Abscheidung von Wasser eine schön krystallisirende Verbindung  $= C^{60}H^{60}O^{14} + 6C^4H^6O^3 + 6\overline{H}$ , also einen wahren Säureäther.

Kocht man das Coriamyrtin mit Barytwasser oder Kalkwasser, so bindet es 10 Atome Wasser und verwandelt sich damit in eine mit dem Kalk oder Baryt in Verbindung tretende Säure  $= C^{60}H^{92}O^{30}$ , welche amorph und in Wasser löslich ist. Bleioxyd wirkt ähnlich darauf.

2. *Porphyrin* und *Chlorogenin* sind 2 organische Basen, welche Hesse (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. IV, 40) neben einander in einer Rinde gefunden hat, die von Australien her als eine Probe nach London gekommen und ihm von hier durch Jobst in Stuttgart zugegangen war, aber ohne Nachweisung des Ursprungs, der Anwendungsfähigkeit und selbst ohne einen Handelsnamen. Auch war von der Rinde bis dahin keine grössere Portion zu bekommen. Hesse hat nun zwar die Rinde beschrieben, aber ohne danach den Ursprung der Rinde sicher feststellen zu können. Ein Referat über die Bereitung und Beschreibung der beiden Basen glaube ich daher hier so lange aussetzen zu müssen, bis über den Ursprung und die Bedeutung der Rinde als Quelle der Basen ein Weiteres in Erfahrung gebracht worden ist.

3. *Production von Harz und Terpenthin*. Ueber die Gewinnung der verschiedenen Arten von Harzen und Terpenthin in Oesterreich, Borneo, Bahia, Para, Panama, Aegypten, Frankreich, Nizza, Griechenland, Syra, Guatemala, Italien, Japan, Mexico, Persien, Peru, Russland, Salvador, Philippinen, Schweden, Türkei, und Zanzibar hat Henkel (N. Jahrbuch für Pharmac. XXIV, 270—288) allgemeine statistische Berichte von englischen Consuln mitgetheilt und denselben einige Bemerkungen hinzugefügt. Es folgt daraus im Allgemeinen, dass die Production dieser beiden, für verschiedene Industriezweige und für die Arzneikunde so wichtigen Körper-Reihen im Zunehmen begriffen ist, und dass für sie auch neue Quellen aufgesucht und gefunden werden. Wegen der specielleren Angaben muss ich hier auf die Abhandlung hinweisen.

4. *Castanea vesca*. Die *essbaren Kastanien* sind von Dietrich (Wittstein's Vierteljahresschrift für Pharmacie XV, 196) chemisch untersucht worden, und hat Derselbe darin gefunden nach Procenten:

Nicht trocknendes fettes Oel	1,750
Zucker	0,415
Stärke	29,920
Proteinsubstanz	3,260
Zellgewebe + { Bitterstoff, Harz, Gummi, Gerbsäure, Citronensäure, Aepfelsäure u. Milchsäure }	— 15,905
Wasser	48,750

Die aus den Schalen genommenen Kerne lieferten 1,473 und nach dem Entwässern 3,021 Procent Asche, welche Dieterich ebenfalls sehr genau analysirt hat.

5. *Petalostigma quadriloculare*. Die Rinde dieser Euphorbiacee ist von Dr. Müller aus Melbourne in Südaustralien an Wittstein gesandt und unter dessen Leitung von Falco (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 509) pharmacognostisch beschrieben und chemisch untersucht worden, wobei Derselbe darin gefunden hat:

Ein campherartiges ätherisches Oel.

Ein bitter schmeckendes Glucosid.

Eigne eisenbläuernde Gerbsäure.

Citronensäure.                      Stärke.

Oxalsäure.                              Gummi.

Wachs und Harz.                      Zucker.

Bis auf Weiteres kann ich im Uebrigen hier nur auf die Abhandlung verweisen.

6. *Eugenia* s. *Jambosa australis*. Ueber diese *australische Myrte* und den aus den Früchten derselben bereiteten *Myrtenwein* geben De Luca & Ubaldini (Journ. de Pharm. et de Chim. 4 Ser. III, 44) verschiedene Nachrichten.

7. *Mexikanische Arzneimittel*. Guibourt (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. IV, 95) theilt aus einer mexikanischen *Materia medica* von Cal (Essai de Matière médicale mexicaine. Puebla 1832) einige Nachrichten über mexikanische Drogen mit, auf die ich hier hinweise mit dem Bemerken, dass ich darüber für einige wichtigere Gegenstände an ihren Orten im Vorhergehenden (S. 39 und S. 67) schon referirt habe.

8. *Chinesische Heilmittel*. Ueber eine lange Reihe derselben geben Debeaux (Journ. de Pharm. et de Chim. 4 Ser. III, 186—196) und Soubeiran (das. VI, 5—19) sehr interessante Nachrichten und Aufklärungen.

9. *Palicourea Marcgravii* St. Hil. Ueber diese brasilianische Rubiacee theilt Peckolt (Archiv der Pharm. CLXXVII, 93) einige pharmacologische Nachrichten und die Resultate seiner chemischen Versuche über dieselbe mit. Sie und noch mehrere andere *Palicourea*-Arten werden in Brasilien für giftig gehalten, aber nach Peckolt sind die giftigen Wirkungen noch nicht als entschieden anzusehen. Wie Anderer Nachrichten besagen, soll man sie zum Tödteten von Ratten gebrauchen, allein nach Peckolt wird dazu vorzugsweise nur die *Palicourea noxia* im frischen Zustande benutzt. Bei der chemischen Untersuchung hat er in der obigen *P. Marcgravii* gefunden:

a) *Palicourin* in seideglänzenden Krystallnadeln. Dasselbe soll eine organische Base seyn, welche mit Schwefelsäure und Salpetersäure schön krystallisirende Salze bildet, und auf eine Taube keine tödtliche Wirkungen äussert.

b) *Myocotoninsäure* in Gestalt eines gelblichen und ölförmigen Liquidums, welches sauer reagirt, einen lieblichen, aber Betäubung und Schwindel erregenden Geruch besitzt, und von der 1 Tropfen rasch eine Taube tödtete.

c) *Palicureasäure*, eine flüchtige, zu blendend weissen und sternförmig-gruppirtten Nadeln sich condensirende, geruchlose, sauer schmeckende, in Wasser nicht aber in Alkohol lösliche und ziemlich starke Säure, welche nicht narkotisch giftig wirkt, und

d) *Palicouregersäure* als ein gelbliches, sehr hygroskopisches, nicht in Aether, aber leicht in Wasser und Alkohol lösliches Pulver, welches sich der Caffengerbsäure sehr ähnlich verhält.

Diese Körper scheinen ganz interessant und einer genaueren chemischen Erforschung wohl werth zu seyn.

10. *Angraecum fragrans* Pt. Thouars (*Aërobion fragrans* Kaempf.). Ueber die Blätter dieser auf Bourbon und anderen maskarenischen Inseln wachsenden Vandee, welche in der Heimath schon seit alten Zeiten als Thee benutzt worden sind, gibt jetzt Jackson (*Pharmac. Journ. and Transact.* 2 Ser. VIII, 28) verschiedene Nachrichten. In Europa sind diese Blätter erst vor etwa 30 Jahren durch G. Sand unter dem Namen

*Fahamthee*, *Fahamblätter* und *Thee von Bourbon* bekannt geworden, als ein Thee, den er und viele Andere wegen seines höchst angenehmen Geschmacks dem chinesischen Thee vorziehen. Inzwischen standen der Einsammlung und Gewinnung grösserer Mengen davon in der Heimath bisher so bedeutende Schwierigkeiten entgegen, dass der dadurch bedingte hohe Preis eine allgemeinere Benutzung verhinderte. Nach Jackson sollen nun aber alle diese Schwierigkeiten beseitigt worden seyn. Derselbe hat die Blätter

*Orchid-Thee* genannt, offenbar weil die Pflanze einer Untergruppe von den Orchideen angehört. Dieselbe wächst in der Mitte sehr schwer zugänglicher Wälder auf der Insel Reunion (Bourbon). Der Aufguss davon hat vor dem des chinesischen Thees den Vorzug, dass er nicht immer sogleich nach der Bereitung genossen zu werden braucht, sondern dass man ihn auch aufheben und dann kalt oder wieder gewärmt trinken kann, dass er einen sehr angenehmen Geruch besitzt und im Zimmer verbreitet, dass er einen lange anhaltenden angenehmen Geschmack im Munde zurücklässt, dass man mit ihm auch, gleichwie mit Vanille, feines Backwerk und Gefrorenes angenehm aromatisiren kann, und dass er die tonischen und digestiven, aber nicht die aufregenden Wirkungen des chinesischen Thees besitzt.

Der Aufguss zum Trinken wird auf die Weise hergestellt, dass man die Blätter mit so viel kaltem Wasser, um aus allemal 16 Gran Blättern mit den Stielen 1 Tasse Abkochung zu erzielen, übergiesst und sie damit sogleich etwa 10 Minuten lang zum Sieden erhitzt (in einem Theekessel oder ähnlichen verschliessbaren Gefäss), worauf der Aufguss zum Trinken fertig ist, und man kann ihn dazu auch noch mit Milch oder Rum oder Wein versetzen und mit Zucker versüssen, wie beim chinesischen Thee.

In Paris kann man diesen Fahamthee bereits in netten Holzbüchsen verpackt kaufen. Die Blätter darin sind nicht, wie beim chinesischen Thee, gerollt, sondern flach ausgebreitet getrocknet. Die Form der Blätter ist längst aus botanischen Beschreibungen bekannt. Sie geben mit dem Wasser ein ungleich helleres Infusum, als der chinesische Thee, und daraus erfährt man schon, dass sie nicht künstlich mit Farbstoffen imprägnirt oder geröstet sind. Eine



Büchse mit den Blättern für etwa 50 Tassen Thee kostet 2 $\frac{1}{2}$  und eine grössere für 100 Tassen Thee 5 Francs. Beim Oeffnen der Büchsen tritt sogleich der höchst liebliche und den Tonkabohnen ähnliche Geruch der Blätter hervor, und sollte sich der Gebrauch derselben zum Trinken als Thee auch nicht verallgemeinern, so werden sie sich gewiss allgemein doch schon als Parfüm geltend machen können.

Hier erinnere ich daran, dass Gobley in diesen Blättern bereits *Tonkasäure* nachgewiesen hat (Jahresb. für 1850 S. 5), welche offenbar der Riechstoff darin ist, und von der jetzt noch (Jahresb. für 1863 S. 7 und für 1865 S. 6) nachzuweisen seyn würde, ob sie wahres Cumarin, oder Melilotsäure, oder eine Verbindung derselben, oder in ähnlicher Art, wie Vanillin (Jahresber. für 1859 S. 14 einen ganz eigenthümlichen Körper betrifft.

11. *Brassica oleracea Pompejana* s. *botrytis*. In dem *Blumenkohl* hat Reinsch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVI, 196) einen eigenthümlichen Körper bemerkt, welchen er nach dem Namen Carviol oder Karfiol für Blumenkohl

*Carviolin* nennt, der in grosser Menge darin vorkommen soll, und welcher in mikroskopischen Blättern auftritt, die herzförmig sind und eine dunkle Mittelrippe haben, von der sich zahlreiche Seitenrippen parallel abzweigen. Ein Tropfen des Safts soll hunderte von solchen Blättern herausstellen. Reinsch kündigt eine genauere Erforschung derselben an.

12. *Pfeilgifte der Dajakvölker auf Borneo*. Darüber macht van Leent (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 98) verschiedene interessante Mittheilungen:

Man unterscheidet dort je nach dem Material zur Bereitung im Wesentlichen 2 Arten:

a) *Sirengift* oder das Gift, welches aus der Rinde von *Antiaris toxicaria* (Siren boom; auf *Java*: Antsjar, und *Malayisch*: Pohon upas) fabricirt wird. Dieser Baum erreicht in den Wäldern der Gebirge im Innern von Borneo die riesige Höhe von 30 bis 40 Meter bei einem unteren Durchmesser von 2 Meter. Aus Einschnitten in die Rinde dieses Baumes quellt ein weisser syropförmiger Saft hervor, den man in ausgehöhlte und unter den Schnitten befestigte Bambusröhren einfliessen und sich ansammeln lässt, um daraus das Pfeilgift zu bereiten, zu welchem Endzweck man ihn bis zur steifen Teigconsistenz einkocht. Gegen die giftigen Wirkungen dieses Saft sind die Dajakker so besorgt, dass sie den Baum verlassen, sobald er mit den nöthigen Einschnitten versehen ist, und dass sie sich von dem Kessel, worin das Einkochen geschieht, möglichst entfernt halten und nöthige Besorgungen in seiner Nähe rasch ausführen. Das Einkochen nimmt etwa 1 Stunde Zeit in Anspruch, und die steife Extractmasse wird dann noch mit den Abkochungen von folgenden Pflanzensubstanzen vermischt: 1) den jungen Sprossen und dem Mark von *Calamus pericarpus*, *C. verus* etc.; 2) der Wurzel von *Cocculus crispus*; 3) der Rinde eines *Kalomphoit*

genannten Strauchs; 4) den Blättern und Früchten von *Landsium domesticum*; 5) der Ausschwitzung der Wurzel von einem *Kajastel* genannten Gewächs (Tjettek = *Strychnos tieuté*?); 6) den Blättern der *Hydrocotyle asiatica*; 7) den jungen Knospen von *Pangium edule*; 8) der Wurzel von *Dioscorea hirsuta*; 9) den Blättern von *Nicotiana tabacum* und 10) den Früchten von *Capsicum annuum*; etc. etc.

Das hierauf zur steifen Consistenz eingekochte Gift wird nun an der Sonne getrocknet und zu kleinen Portionen in Blätter der *Colocasia odorata* oder auch von *Ficus coronata* eingewickelt aufbewahrt.

b) *Ipoegift* wird aus der Wurzelrinde von *Strychnos tieuté* gewonnen, indem man dieselbe abschabt, auspresst, den erhaltenen Saft bis zur Syrupconsistenz verdunstet und nun hinzusetzt: 1) den auf dieselbe Weise aus *Cocculus crispus* gewonnenen Saft und 2) einen Aufguss von *Dauu hemona* (?). Nun bringt man die Mischung in die ausgehöhlte Wurzel von der *Dioscorea hirsuta*, verschliesst die zum Einbringen gelassene Oeffnung mit den Blättern einer *Kalampohit* genannten Pflanze, röstet die Wurzel zur Hälfte und bringt das darin gleichsam gedämpfte Gift zum Aufbewahren in Bambusröhren.

Wird dieses Gift noch mit dem Pulver der Flügeldecken einer *Lytta*-Art (*Lytta gigantea*?) vermischt, so betrifft es das

c) *Mantallatgift*, so genannt nach dem Flusse Mantallat in dem Bowen-Doussonlanden genannten Districte.

Was van Leent dann noch über den Gebrauch und die Wirkung dieser Gifte mittheilt, muss ich der Toxicologie überweisen.

13. *Carpotroche brasiliensis*. Endl. Ueber diese brasilianische Bixacee oder specieller Prokiee und über einige Präparate davon zum technischen und öconomischen Gebrauch macht Peckolt (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 100) ausführliche Mittheilungen. Auch hat derselbe verschiedene Theile dieses Baumes chemisch untersucht und in den Samen desselben ein

*Carpotrochin* gefunden, welches eine Base sein soll. Ich kann hier nur auf die Abhandlung verweisen.

In gleicher Weise beschreibt Dr. Peckolt (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 357) eine brasilianische Balanophoree, nämlich das

14. *Lophophytum mirabile* Schott & Endl., welches nach seiner chemischen Analyse in Procenten enthält:

Pilzartig riechendes fettes Oel	0,256
Eiweissartige Substanzen	0,692
Stärke	4,557
Lophophytumbitter	0,114
Lophophytin	0,006
Fruchtzucker	0,239
Stickstoffhaltigen Extractivstoff	0,293

Gallertartigen Extractivstoff	1,410
$\alpha$ Lophophytumroth	1,458
$\beta$ Lophophytumroth	4,400
Lophophytumgerbsäure	0,152
Dextrin und Pektinstoffe	
Anorganische Salze, Aepfelsäure etc.)	14,451
Feuchtigkeit	49,086
Faserstoff	22,886

Das *Lophophytin* war pulverförmig, völlig neutral, dunkelgrün, geruch- und geschmacklos, nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und in Aether löslich.

15. *Lucuma procera*. Ueber diese brasilianische Sapotee und den aus Einschnitten in seine Rinde reichlich hervorfliessenden Milchsafte, die sogenannte

*Maçarandubamilch* hat Peckolt (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 397) genauere Nachrichten, Beschreibungen und auch eine Analyse des Milchsafte mitgetheilt, bei welcher letzteren er darin unter anderen 18,26 Proc. einer dem Caoutchouc ähnlichen Substanz und 8,28 eines Körpers darin fand, den er

*Massarandubin* nennt, eine weisse, lockere, körnige, oder kry stallinische, harzige Substanz.

16. *Morinda citrifolia*. Im vorigen Jahresberichte, S. 91 habe ich mitgetheilt, wie Stenhouse das in der Wurzel dieser Morinde vorkommende

*Morindin* für Ruberythrinsäure und wiederum das durch Sublimation aus derselben hervorgehende

*Morindon* für wahres Alizarin erklärt hat. Von der Ansicht ausgehend, dass diese Identitäts-Erklärung vielleicht nicht richtig sei, hat Stein (Journ. für pract. Chemie XC VII, 234) eine Reihe von Versuchen darüber angestellt, woraus er schliessen zu müssen glaubt, dass weder das *Morindin* mit Ruberythrinsäure, noch das *Morindon* mit Alizarin als identisch betrachtet werden können und dürfen. Allerdings hat das *Morindon* eine so grosse Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem Alizarin, dass Stein es nicht als unmöglich betrachtet, dass neben dem *Morindon* auch Alizarin auftreten und dass Steuhouse nur das letztere in Händen gehabt haben könne.

In Betreff der Einzelheiten darüber verweise ich hier auf die Abhandlung.

17. *Grönhartin* nennt Stein (Journ. für pract. Chemie XCIX, 1) einen interessanten neutralen Körper, welchen De Vrij in einem *Grönhart* genannten und von Surinam nach Holland kommenden Holze gefunden hat. Nun ist es bekannt (Jahresb. für 1843 S. 104), dass das Holz von *Nectandra Rodiei* unter dem Namen *Greenheart* nach England kommt und in der Meinung, dass es dasselbe Holz sei, suchte De Vrij darin Bebeerin zu finden, bekam

aber statt dessen dieses Grönhartin, welches er zur chemischen Erforschung an Stein sandte. Danach scheint der Ursprung nicht die Nectandra Rodiei zu betreffen und noch unbekannt zu sein.

Dieses Grönhartin bildet dem krystallisirten Jodblei ähnlich aussehende, prachtvoll glänzende, goldfarbige Prismen, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösen und nach der Formel  $= C^{60}H^{52}O^{12}$  zusammengesetzt befunden wurden. Die

*Trigusaure*  $= C^{60}H^{60}O^{15}$  von Arnaudson ist dem Grönhartin so ähnlich, dass sie nur ein Hydrat  $= H^3 + C^{60}H^{52}O^{12}$  davon zu sein scheint, und eben so ist auch die Zusammensetzung der

*Pipitzahoinsäure*  $= C^{60}H^{80}O^{12}$  nur durch ein plus von 28 Atomen Wasserstoff davon verschieden (Jahresb. für 1856 S. 74.)

## II. Pharmacie.

### A. Apparate.

*Marsh'scher Apparat.* Die von Otto in seiner „Ausmittlung der Gifte“ empfohlene Reinigung des in dem Apparate hervorgebrachten gasförmigen Gemisches von Wasserstoff und Arsenikwasserstoff mittelst Durchleiten durch eine zur einen Hälfte mit Stücken von Kalihydrat (zur Wegnahme von aufspritzender Schwefelsäure) und zur anderen Hälfte mit Stücken von Chlorcalcium (zur Entwässerung) gefüllte Röhre ist von Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 159) einer experimentellen Prüfung unterworfen, und hat derselbe sie eben so zweckmässig als empfehlenswerth befunden. Als er aber dann dieselbe Reinigungsweise auf Antimonwasserstoffgas anwandte, machte er die Entdeckung, dass sich dasselbe dabei ganz anders und zwar so eigenthümlich verhält, um darauf eine scharfe und oft wohl sehr wünschenswerthe Trennung und Nachweisung von

*Arsenikwasserstoff* und *Antimonwasserstoff* gründen zu können, wenn ein Gemisch der beiden bekanntlich unter einerlei Umständen sich bildenden Gase aus dem Marsh'schen Apparate (natürlich auch gemengt mit vielem freien Wasserstoffgas) hervortritt. Während nämlich das Arsenikwasserstoffgas seiner ganzen Quantität nach unverändert und befriedigend gereinigt und entwässert durch Otto's Reinigungsröhre durchgeht, um dann in der Condensationsröhre durch Arsenikspiegel und durch Arsenikflecke an Porcellan vor der Brennspitze der Röhre etc. in gewöhnlicher Weise erkannt und festgestellt werden zu können, bleibt das Antimonwasserstoff-

gas in dem Kalihydrat, wenn die Stücke desselben nicht zu gross sind und nicht ein zu kurzer Theil der Reinigungsröhre damit gefüllt worden, vollständig zurück, während das etwa damit gemengte Arsenikwasserstoffgas unverkürzt durchgeht, woraus folgt, dass man Otto's Reinigungsröhre nicht anwenden darf, wenn man Antimonwasserstoffgas, allein oder mit Arsenikwasserstoffgas gemengt, hervorbringen und nachweisen will, dass sie aber vortheilhaft benutzt werden kann, wenn man auch bei Gegenwart von Antimon nur reines Arsenikwasserstoffgas für die nachweisenden Proben in die Condensationsröhre gelangen lassen wollte, nur muss zur völligen Zurückhaltung des Antimonwasserstoffs ein etwa 3 bis 4 Zoll langes Stück der Reinigungsröhre mit höchstens erbsengrossen Stückchen von Kalihydrat, gleichgültig ob vor oder hinter den Chlorcalciumstückchen, am besten aber wohl vor denselben, gefüllt worden seyn.

Das Antimonwasserstoffgas kann dann an den Kalistücken erkannt werden, indem es bei der Aufnahme von denselben zersetzt wird und sie mit einer glänzenden Schicht von metallischem Antimon überzieht. Diesen metallglänzenden Ueberzug verlieren die Kalistückchen an feuchter Luft sehr bald, und bringt man sie damit noch versehen in Wasser, so lösen sie sich darin unter Abscheidung metallglänzender Flocken, welche in der Flüssigkeit aber so rasch verschwinden und sich auflösen, dass man sie durch Filtriren nicht abscheiden kann. In der dann farblosen Flüssigkeit findet sich nun das Antimon, wahrscheinlich als antimonsaures Kali, und der metallisch glänzende Ueberzug der Kalistückchen scheint eine Legirung von Antimon und Kalium zu betreffen.

## B. Allgemeine Verhältnisse.

*Auflöslichkeit von Salzen in Wasser.* Die Auflösbarkeit einer grossen Anzahl von Salzen in Wasser bei 0° und beim Siedepunkt ist von Mulder (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 258) bestimmt und auf relative Atomverhältnisse berechnet worden. Demnach bedarf bei 0° zur Lösung 1 Atom (alle berechnet im wasserfreien Zustande):

*Chlornatrium* =  $\text{NaCl}$  18 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 109°,7) und beim Siedepunkte nur 16 Atome Wasser.

*Chlorkalium* =  $\text{KCl}$  29 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 107°,65) und beim Siedepunkte nur 13 Atome Wasser.

*Chlorammonium* =  $\text{NH}_4\text{Cl}$  20 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 115°) und beim Siedepunkte nur 6,8 Atome Wasser.

*Chlorbarium* =  $\text{BaCl}$  37,4 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 104°,4) und beim Siedepunkte nur 19 Atome Wasser.

*Salpetersaurer Baryt* =  $\text{BaN}$  290 Atome Wasser (die Lösung siedet bei + 101°,9) und beim Siedepunkte nur 41,7 Atome Wasser.

*Salpetersaures Bleioxyd* =  $\text{Pb}\ddot{\text{N}}$  50 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+104^{\circ},7$ ) und beim Siedepunkte nur 41,7 Atome Wasser.

*Salpetersaures Natron* =  $\text{Na}\ddot{\text{N}}$  13 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+117^{\circ},5$ ) und beim Siedepunkte nur 4,3 Atome Wasser.

*Salpetersaures Kali* =  $\text{K}\ddot{\text{N}}$  84 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+114^{\circ},1$ ) und beim Siedepunkte nur 3,4 Atome Wasser.

*Schwefelsaures Kali* =  $\text{K}\ddot{\text{S}}$  114 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+102^{\circ},25$ ) und beim Siedepunkte nur 36 Atome Wasser.

*Schwefelsaures Natron* =  $\text{Na}\ddot{\text{S}}$  162 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+103^{\circ},5$ ) und beim Siedepunkte nur 36 Atome Wasser.

*Schwefelsaures Ammoniumoxyd* =  $\text{NH}\ddot{\text{S}}$  10,4 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+108^{\circ},9$ ) und beim Siedepunkte nur 6,8 Atome Wasser.

*Schwefelsaures Manganooxydul* =  $\text{Mn}\ddot{\text{S}}$  15,2 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+102^{\circ},5$ ) und beim Siedepunkte dagegen 18 Atome Wasser.

*Schwefelsaure Talkerde* =  $\text{Mg}\ddot{\text{S}}$  24,8 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+108^{\circ},4$ ) und beim Siedepunkte nur 8,6 Atome Wasser.

*Schwefelsaures Zinkoxyd* =  $\text{Zn}\ddot{\text{S}}$  20,3 Atome Wasser und die Lösung zersetzt sich schon bei  $+50^{\circ}$  in saures und basisches Salz.

*Schwefelsaures Kupferoxyd* =  $\text{Cu}\ddot{\text{S}}$  57,8 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+104^{\circ}$ ) und beim Siedepunkte nur 11,4 Atome Wasser.

*Schwefelsaures Thonerde-Kali* =  $\text{K}\ddot{\text{S}} + \text{Al}\ddot{\text{S}}^3$  956 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+111^{\circ},9$ ) und beim Siedepunkte nur 13,6 Atome Wasser.

*Schwefelsaures Eisenooxydul* =  $\text{Fe}\ddot{\text{S}}$  107 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+100^{\circ}$ ) und beim Siedepunkte nur 20 Atome Wasser.

*Phosphorsaures Natron* =  $\text{Na}^2\text{H}\ddot{\text{P}}$  631 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+106^{\circ},4$ ) und beim Siedepunkte nur 20 Atome Wasser.

*Kohlensaures Natron* =  $\text{Na}\ddot{\text{C}}$  8,3 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+105^{\circ}$ ) und beim Siedepunkte nur 13 Atome Wasser.

*Kohlensaures Kali* =  $\text{K}\ddot{\text{C}}$  8,7 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+135^{\circ}$ ) und beim Siedepunkte nur 3,7 Atome Wasser.

*Jodkalium* =  $\text{KJ}$  14,4 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+117^{\circ}$ ) und beim Siedepunkte nur 8,3 Atome Wasser.

*Chlorcalcium* =  $\text{Ca}\ddot{\text{Cl}}$  12,4 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+179^{\circ},5$ ) und beim Siedepunkte nur 1,9 Atome Wasser.

*Chlorstrontium* =  $\text{Sr}\ddot{\text{Cl}}$  20 Atome Wasser (die Lösung siedet bei  $+118^{\circ},8$ ) und beim Siedepunkte nur 7,6 Atome Wasser.

Andere wichtige noch daran geknüpfte allgemeine Betrachtungen müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

## C. Pharmacie der unorganischen Körper.

### 1. Elektronegative Grundstoffe und deren Verbindungen unter sich.

#### Oxygenium. Sauerstoff.

Bei der im vorhergehenden Jahresberichte, S. 112, angegebenen Entwicklung von

*Sauerstoffgas* aus Chlorkalk mit Cobaltsuperoxyd (von Fleitmann kann nach Stolba (Journ. für pract. Chemie XCVII, 309) sowohl die lästige Herstellung einer klaren Lösung des Chlorkalks in Wasser als auch die Anwendung des kostspieligen Cobaltsuperoxyds eben so einfach als zweckmässig umgangen werden, wenn man den Chlorkalk mit Wasser zu einem dickflüssigen Brei so verreibt, dass darin der Chlorkalk vollkommen vertheilt ist, diesen Brei in einem Kolben mit einer geringen Menge von salpetersaurem Kupferoxyd oder von Kupferchlorid, dann mit einigen erbsengrossen Stückchen Paraffin versetzt und nun erwärmt, worauf eine eben so ruhige als regelmässige Entwicklung von Sauerstoffgas erfolgt, indem das Paraffin dann schmilzt, die Oberfläche der Masse als eine dünne Schicht überdeckt und dadurch das so unangenehme Schäumen derselben verhindert.

Stolba ist der Ansicht, dass wenn der Chlorkalk auch im Verhältniss zu seinem Gewichte nur wenig Sauerstoff liefert, indem die Menge desselben aus einem Chlorkalk, der 25 Proc. actives Chlor ausweist, nur 5,6 Procent betragen kann, die Entwicklung des Sauerstoffs aus dem Chlorkalk doch sehr zu empfehlen wäre, weil das daraus hervorgehende Gas sehr rein sei, die Entwicklung daraus leicht und bequem ausgeführt werden könne, und weil gegenwärtig auch ein sehr guter Chlorkalk billig zu erhalten stehe.

Dietzenbacher (Compt. rend. LX, 1022) hat ferner gezeigt, dass eine Mischung von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zu gleichen Volumen nicht allein eines der kräftigsten Oxydationsmittel ist, sondern dass sie auch beim Erhitzen bis zum Sieden eine reichliche Menge von reinem Sauerstoff entwickelt (wahrscheinlich weil sich darin aus  $\ddot{N}$  und  $2\ddot{S}$  mit  $2H$  oder  $4H$  die Verbindung  $\ddot{N}S^2 + 2H$  oder  $\ddot{N}S^2 + H$  — Jahresb. für 1864 S. 128 — erzeugt).

Dadurch erklärt Dietzenbacher die fast augenblickliche Verwandlung des Arseniks in arsenige Säure durch jenes Gemisch, so wie die rasche Entzündung von Kohle, Russ und Phosphor beim Zusammentreffen damit, welche Entzündung sogar gefährlich verlaufen kann. Selbst rother Phosphor wird durch das Gemisch theilweise zu phosphoriger Säure oxydirt, während sich das Gemisch damit entzündet und dicke rothe Dämpfe dabei entwickelt.

Dagegen werden sonst leicht oxydirbare Metalle (Zink, Eisen, Kupfer und Zinn) von der Säuremischung merkwürdigerweise nicht

angegriffen, selbst nicht beim Erhitzen, und können jene Metalle mehrere Tage lang darin liegen, ohne sich dann verändert zu zeigen.

Baumwolle verwandelt sich darin zu einer Schiesswolle, welche sich weder in Alkohol noch in Aether löst, und taucht man sie nicht sogleich ganz in das Säuregemisch ein, so entzündet sich der ausserhalb desselben gebliebene Theil der Baumwolle und verbrennt lebhaft mit starker Entwicklung von rothen Dämpfen.

#### Sulphur. Schwefel.

*Sulfidum hydrogenicum.* Für eine billige Bereitung des Schwefelwasserstoffgases empfiehlt Reinsch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 27) das schon früher dazu gebräuchlich gewesene Schwefelcalcium, dasselbe aber für diesen Endzweck auf die Weise herzustellen, dass man 12 Theile gewöhnlichen ungebrannten und gemahlenen Gyps, 3 Theile gebrannten Gyps und 4 Theile Steinkohlenpulver mit Wasser zu einem bildsamen Teig vermischt, daraus 4 Zoll lange, 2 Zoll breite und  $1\frac{1}{2}$  Zoll dicke Stücke formt, dieselben mit Steinkohlenpulver überstreut, trocknet und nun 2 Stunden lang zwischen Coaks in einem gut ziehenden Windofen einer starken Glühhitze aussetzt. Nach dem Erkalten hat man dann leichte, ringsum dünn mit Calciumoxysulfuret umgebene und innen aus pfirsichblüthrothem Schwefelcalcium bestehende Stücke, die in nussgrosse Stücke zerbrochen und in einem gut schliessenden Glase aufbewahrt werden, und welche, wenn man sie in einer Entwicklungsflasche mit Wasser und Salzsäure übergiesst, sehr gleichmässig ganz reines Schwefelwasserstoffgas entwickeln sollen. — Führt dasselbe aber nicht auch mehr oder weniger Salzsäuregas mit sich? was bekanntlich so schwer durch Waschen zu beseitigen ist, dass man bei der Entwicklung aus Schwefeleisen mit Schwefelsäure stehen geblieben ist.

#### Nitrogenium. Stickstoff.

*Acidum nitricum.* Mit der grössten Sorgfalt sind die specifischen Gewichte und die Procent-Gehalte an wasserfreier Säure =  $\ddot{\text{N}}$  und an  $\text{H}\ddot{\text{N}}$  in den verschiedenen wasserhaltigen Salpetersäuren von Kolb (Compt. rend. LXIII, 314) bestimmt und in der folgenden Tabelle aufgestellt worden:

Gehalt an		Spec. Gewicht		Contraction.
$\ddot{\text{N}}$ und $\text{H}\ddot{\text{N}}$		Bei 0°	Bei + 15°	
85,71	100,00	1,559	1,530	0,0000
85,57	99,84	1,559	1,530	0,0004
85,47	99,72	1,558	1,530	0,0010
85,30	99,52	1,557	1,529	0,0014
83,90	97,89	1,551	1,523	0,0065
83,14	97,00	1,548	1,520	0,0090
82,28	96,00	1,544	1,516	0,0120



Gehalt an N und HN		Spec. Gewicht		Contraction.
		Bei 0°	Bei 15°	
81,66	95,27	1,542	1,514	0,0142
80,57	94,00	1,537	1,509	0,0182
79,72	93,01	1,533	1,506	0,0208
78,85	92,00	1,529	1,503	0,0242
78,00	91,00	1,526	1,499	0,0272
77,15	90,00	1,522	1,495	0,0301
76,77	89,56	1,521	1,494	0,0315
75,43	88,00	1,514	1,488	0,0354
74,95	87,45	1,513	1,486	0,0369
73,86	86,17	1,507	1,482	0,0404
72,86	85,00	1,503	1,478	0,0433
72,00	84,00	1,499	1,474	0,0459
71,14	83,00	1,495	1,470	0,0485
70,28	82,00	1,492	1,467	0,0508
69,39	80,96	1,488	1,463	0,0531
68,57	80,00	1,484	1,460	0,0566
67,71	79,00	1,481	1,456	0,0580
66,56	77,66	1,476	1,451	0,0610
65,14	76,00	1,469	1,445	0,0643
64,28	75,00	1,465	1,442	0,0666
63,44	74,01	1,462	1,438	0,0688
62,57	73,00	1,457	1,435	0,0708
62,05	72,39	1,455	1,432	0,0722
61,06	71,24	1,450	1,429	0,0740
60,00	69,96	1,444	1,423	0,0760
59,31	69,20	1,441	1,419	0,0771
58,29	68,00	1,435	1,414	0,0784
57,43	67,00	1,430	1,410	0,0796
56,57	66,00	1,425	1,405	0,0806
55,77	65,07	1,420	1,400	0,0818
54,85	64,00	1,415	1,395	0,0830
54,50	63,59	1,413	1,393	0,0833
53,14	62,00	1,404	1,386	0,0846
52,46	61,21	1,400	1,381	0,0850
51,43	60,00	1,393	1,374	0,0854
51,08	59,59	1,391	1,372	0,0855
50,47	58,88	1,387	1,368	0,0861
49,71	58,00	1,382	1,363	0,0864
48,86	57,00	1,376	1,358	0,0868
48,08	56,10	1,371	1,353	0,0870
47,14	55,00	1,365	1,346	0,0874
46,29	54,00	1,359	1,341	0,0875
46,12	53,81	1,358	1,339	0,0875
45,40	53,00	1,353	1,335	0,0875
44,85	52,33	1,349	1,331	0,0875
43,70	50,99	1,341	1,323	0,0872
42,83	49,97	1,334	1,317	0,0867

Gehalt an N und HN		Spec. Gewicht		Contraction.
		Bei 0°	Bei 15°	
42,00	49,00	1,328	1,312	0,0862
42,14	48,00	1,321	1,304	0,0856
40,44	47,18	1,315	1,298	0,0850
39,97	46,64	1,312	1,295	0,0848
39,57	45,00	1,300	1,284	0,0835
37,31	43,53	1,291	1,274	0,0820
36,00	42,00	1,280	1,264	0,0808
35,14	41,00	1,274	1,257	0,0796
34,28	40,00	1,267	1,251	0,0786
33,43	39,00	1,260	1,244	0,0775
32,53	37,95	1,253	1,237	0,0762
30,86	36,00	1,240	1,225	0,0740
29,29	35,00	1,234	1,218	0,0729
29,02	33,86	1,226	1,211	0,0718
27,43	32,00	1,214	1,198	0,0692
26,57	31,00	1,207	1,192	0,0678
25,71	30,00	1,200	1,185	0,0664
24,85	29,00	1,194	1,179	0,0650
24,00	28,00	1,187	1,172	0,0635
23,14	27,00	1,180	1,166	0,0616
22,04	25,71	1,171	1,157	0,0593
19,71	23,00	1,153	1,138	0,0520
17,14	20,00	1,132	1,120	0,0483
14,97	17,47	1,115	1,105	0,0422
12,85	15,00	1,099	1,089	0,0336
11,14	13,00	1,085	1,077	0,0316
9,77	11,41	1,075	1,067	0,0296
6,62	7,22	1,050	1,045	0,0206
3,42	4,00	1,026	1,022	0,0112
1,71	2,00	1,013	1,010	0,0055
0,00	0,00	1,000	0,999	0,0000

Die bei 0° und + 15° gemachten Bestimmungen der specif. Gewichte sind sämmtlich auf den luftleeren Raum reducirt, und der Gehalt aller der wasserhaltigen Säuren wurde einfach auf die Weise ermittelt, dass Kolb eine genau abgewogene Menge der Säuren mit einer überschüssigen, aber ebenfalls genau abgewogenen Quantität von chemisch reiner kohlensaurer Kalkerde sättigte, den ungelösten kohlensauren Kalk wieder wog und nach dem Verlust die Salpetersäure berechnete.

Die dazu verwandte Salpetersäure war chemisch rein, und aus der Tabelle ergibt sich, dass die grösste Contraction bei der Säure stattfindet, welche ungefähr 46,2 Proc. Salpetersäure enthält und der Formel  $\text{HN}^7$  entspricht, während man sie vielmehr bei der  $= \text{HN}^4$  hätte erwarten sollen (Jahresber. für 1845 S. 84), weil mehr als 4 Atome Wasser doch wohl nicht als mit der Säure chemisch verbunden angesehen werden können.

## Phosphorus. Phosphor.

Ueber die Nebel, welche der *Phosphor* bekanntlich in Berührung mit der Luft hervorbringt, und über deren Ursache und Bedeutung verschiedene Ansichten aufgestellt worden sind, hat Schmid (Journ. für pract. Chemie XCVIII, 414) unter Mitwirkung von Fresenius eine Reihe von Beobachtungen angestellt, woraus er darüber die folgenden Schlüsse zieht:

Die Nebel entstehen, gleichwie das Leuchten des Phosphors durch Oxydation des durchsichtigen Phosphordampfs und sind da, wo sie entstehen, sich oxydirender und dadurch leuchtender Phosphor. Einmal entstanden, sind sie im Sauerstoff oder in einem indifferenten Gase suspendirte Phosphorsäure, unter Umständen noch mit phosphoriger Säure oder mit freiem Phosphor gemengt. Die Natur der Nebel ist lokal different, je nach den Mengen-Verhältnissen zwischen Phosphor und Sauerstoff; das Leuchten, so wie die Nebelbildung ist in abgesperrten Gasen um so verbreiteter, je verdünnter der Sauerstoff.

Der Phosphor bildet direct mit freiem Sauerstoff die Nebel und leuchtet, er bedarf dazu kein Wasser. Die Nebelbildung ist weder durch Wasser-Zersetzung noch durch Wasser-Bindung bedingt.

Wasserstoffsuperoxyd und salpetrigsaures Ammoniumoxyd sind nur zufällige Bestandtheile der Nebel.

Polarisation des Sauerstoffs und Nebelbildung (Leuchten) sind nicht gleichzeitige Processe, sie bedingen sich jedenfalls nicht.

Die Polarisation, bei der immer gleichzeitig Ozon und Antozon entstehen, erfordert Wasser.

Der Geruch der sogenannten „Phosphorluft“ rührt sehr oft nicht von Ozon, sondern von Phosphordampf, vermuthlich im Oxydationsacte, her.

Durch die schnelle Verbrennung des Phosphors in freier Luft bei hoher Temperatur entsteht nicht bloss Phosphorsäure, sondern es lassen sich in dem aufsteigenden Rauche stets auch Spuren von phosphoriger Säure nachweisen, und darf man daher, weil die phosphorige Säure sehr verbrennlich ist, wohl annehmen, dass bei der raschen Verbrennung des Phosphors das erste Product die phosphorige Säure und das zweite die Phosphorsäure ist, und Schmid ist der Ansicht, dass dieses auch bei der langsamen Verbrennung der Fall sey; in dem Phosphor und Wasser enthaltenden Kolben findet sich nämlich die phosphorige Säure geschützt in Lösung, die Vorlage enthält nur Phosphorsäure oder auch nur so wenig phosphorige Säure, dass sich diese als aus dem bis dahin übergegangenem und erst hier oxydirten Phosphor ableiten lässt. Da nun das Leuchten selbst dann stattfindet, wenn (wie im Wasserstoff) noch freier Phosphor übergeht und ein Leuchten nur in der Nähe der Phosphorstücke gesehen wird, wo also der Phosphordampf vorwiegt, so dürfte wohl anzunehmen sein, dass das Leuchten der Bildung des niederen Oxyds und nicht der der Phosphorsäure zukommt.

In Bezug auf die Polarisationstheorie glaubt Schmid noch folgenden Schluss ziehen zu können: Der Versuch ergab, dass die

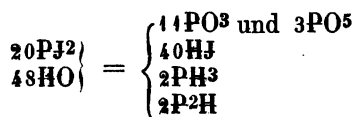
Ozonisation Wasser erfordert; Phosphor und Wasser wirken aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander; mit der Behauptung, dass der Phosphor bei Gegenwart von Wasser den Sauerstoff ozonisire, spricht man bloss ein Factum aus, die Begriffe von Disponirung oder Contact noch mit hinzuziehend. Die Phosphorsäure ozonisirt den Sauerstoff nicht. Es ist daher möglich, dass der Phosphor gar nicht ozonisirt, sondern dass dieser Process die Folge der Reaction eines Phosphoroxys und des Wassers ist, eine Auffassung, die auch darin Begründung findet, dass Ozon nur bei einem gewissen Verhältnisse des Ueberschusses von Phosphordampf Statt hat.

*Weisse Modification vom Phosphor.* Ueber diese von Phipson (Jahresb. f. 1856 S. 85) aufgestellte allotropische Form des Phosphors gibt Baudrimont (Compt. rend. LXI, 857) an, dass sie nur unter Zutritt von Luft gebildet werde, und zwar während der oxydirenden Wirkung des Sauerstoffs aus derselben auf den Phosphor. Baudrimont fand nämlich, dass das über den Phosphor stehende Wasser sauer wird (was nicht mehr unbekannt ist), dass die Bildung des weissen Phosphors aufhört, wenn die in dem Wasser enthaltende Luft verbraucht worden ist, und dass derselbe in luftfreiem Wasser niemals entsteht.

Nach Baudrimont besitzt ferner dieser undurchsichtige weisse Phosphor, welcher unter einem Mikroskop völlig amorph erscheint, denselben Schmelzpunkt, dieselben Löslichkeiten und dieselben Reactionen, wie der gewöhnliche durchsichtige Phosphor.

*Phosphorwasserstoff, fester* =  $P^2H$ . Es ist schon lange bekannt gewesen dass, wenn man 6 Theile Phosphor und 49 Theile Jod vorsichtig in Schwefelkohlenstoff auflöst und von der Lösung den Schwefelkohlenstoff langsam wieder abdestillirt, das entstandene *Phosphorjodür* =  $PJ_2$  in schönen orangeröthen Krystallen zurückbleibt und dass sich dieses Jodür, wenn man es mit Wasser in Berührung bringt, damit verwandelt in Jodwasserstoff, Phosphorsäure und phosphorige Säure unter Entwicklung von nicht selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas und unter Abscheidung von gelben Flocken, welche letzteren von Gay-Lussac, Corenwinder, Hittorf etc. für fein zertheilten Phosphor erklärt worden sind. Inzwischen sind diese Flocken von Rüdorff (Poggend. Annal. CXXVIII, 473) genauer untersucht und hat es sich dabei herausgestellt, dass sie der feste Phosphorwasserstoff =  $P^2H$  sind.

Am besten und meisten erhält man diesen Phosphorwasserstoff, wenn man das Phosphorjodür in heisses Wasser einträgt und die sich dann ausscheidenden Flocken sammelt. Man erhält jedoch von 100 Theilen Phosphorjodür nur 1,9 bis 2,3 Theile festen Phosphorwasserstoff, dessen Bildung die folgende Gleichung nun klar vor Augen legt:



nach welcher man (theoretisch berechnet) 2,2 Procent festen Phosphorwasserstoff erhalten sollte.

Derselbe ist hell orangegeleb, trocken geruchlos, riecht feucht nach Phosphorwasserstoffgas und oxydirt sich nur sehr langsam. Beim Erhitzen wird er zersetzt in Phosphor, Phosphorwasserstoffgas und Wasserstoffgas.

*Acidum phosphoricum.* Zur gleichzeitigen Bereitung von reiner *Phosphorsäure* und von sowohl Jodwasserstoffsäure als auch Jodkalium hat Pettenkofer (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVIII, 57) als eine Verbesserung seiner Methode der Darstellung von Jodkalium (Jahresb. für 1862 S. 122 und für 1863 S. 188 und 98) das folgende Operations-Verfahren angegeben:

Man bringt  $\frac{1}{2}$  Unze Phosphor in 12 Unzen + 60 bis 70° warmes Wasser, fügt von 8 Unzen Jod etwa 1 Unze unter Umrühren hinzu und giesst darauf die bereits entstandene Lösung von Jodwasserstoffsäure von dem erzeugten Jodphosphor ab und auf die noch übrigen 7 Unzen Jod in einer Schale, welches in dem Maasse als Jodwasserstoff vorhanden, sich auflöst. Diese Lösung wird nun wieder auf den Phosphor zurückgegossen, der das Jod in Jodwasserstoff verwandelt, in Folge dessen sie wieder viel Jod auflösen kann, und daher giesst man sie so oft wiederholt auf das restirende Jod und nach Sättigung damit zurück auf den Phosphor, bis alles Jod als Lösung zu dem Phosphor gekommen ist, worauf die nun rothbraune Flüssigkeit sich allmählig von selbst durch den noch übrigen Phosphor völlig entfärbt, von welchem dann nur noch ein kleiner Rest in der amorphen Modification übrig bleibt und von dem man sie abgiesst oder besser abfiltrirt. Diese Flüssigkeit enthält nun ausser etwas Phosphorsäure nur phosphorige Säure und Jodwasserstoffsäure, so dass, wenn man sie aus einer Retorte mit abgekühlt gehaltener Vorlage über freiem Feuer bis zur Syrupdicke abdestillirt, in der Vorlage eine Lösung von so vieler Jodwasserstoffsäure, wie aus den angewandten 8 Unzen Jod resultiren kann, und als Rückstand eine syrupdicke Lösung von phosphoriger Säure mit etwas Phosphorsäure von der angewandten halben Unze Phosphor mit einem nur geringen Rückhalt von der Jodwasserstoffsäure erhalten wird, und aus diesem Rückstande wird alsdann die

a. *Phosphorsäure* rein erhalten, wenn man ihn unter Nachspülen mit Wasser in eine Porzellanschale bringt und einige Tropfen von rother rauchender Salpetersäure dazu setzt, wodurch sich der Rest von Jodwasserstoff darin in Wasser und abgeschiedenes Jod verwandelt, welches letztere dann abfiltrirt wird. Nun erhitzt man die durch etwas Jod gelb gefärbte Flüssigkeit, wobei sie durch Verflüchtigung des Jods rasch farblos wird, verdunstet sie und verwandelt nach hinreichender Concentrirung die phosphorige Säure durch Salpetersäure etc. in bekannter Weise zu Phosphorsäure. Man erhält davon 6 bis 7 Unzen von 1,122 specif. Gewicht, wie solches die Pharmacopoen verlangen. Das Verfahren dabei hat Petten-

kofer speciell angegeben, aber als bekannt kann ich die Mittheilung desselben übergehen.

Pettenkofer hat dabei keine Reinigung der Phosphorsäure von Arsenik gefordert, aber zum Schluss angeführt, dass er die erhaltene Säure völlig frei von Arsensäure und von Schwefelsäure gefunden habe, obwohl in dem angewandten Phosphor ein geringer Gehalt an Arsenik und an Schwefel vorhanden gewesen sei. — Das Destillat endlich ist

b. *Jodwasserstoffsäure*, welche gewöhnlich durch ein wenig freies Jod gelblich gefärbt ist, und welche man, wiewohl sie sich in angefüllten und gut schliessenden Gläsern lange Zeit unverändert aufbewahren lässt, zweckmässig wohl gleich zu

*Jodkalium* bearbeitet. Pettenkofer empfiehlt zu ihrer Sättigung reines doppelt kohlensaures Kali, von dem die aus den 8 Unzen Jod erhaltene Jodwasserstoffsäure ungefähr 50 Drachmen erfordern wird. Das dabei erhaltene Jodkalium soll gleich so völlig rein, namentlich frei von Chlor, Schwefelsäure und Jodsäure sein, dass nur die letzten Ansätze davon eine Spur kohlensaures Kali enthalten und in dem Falle, wo das Jod organische Stoffe enthielt, etwas gelblich ausfallen.

*Nachweisung des Phosphors bei Vergiftungen.* Die von Herzog (Jahresb. für 1860 S. 94) empfohlene und dann von Blondlot (das. für 1861 S. 95—96) zu verbessern gesuchte Methode, in organischen Massen vorhanden gewesen, aber schon zu phosphoriger Säure oxydirten Phosphor auf die Weise noch zu erkennen und festzustellen, dass man aus der phosphorigen Säure mit Zink und Schwefelsäure oder Salzsäure gasförmigen Phosphorwasserstoff zu entwickeln sucht und diesen in der dort angegebenen Art nachweist, wird von Herapath (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 57) für völlig unzulässig erklärt, indem er gefunden hat, dass nicht bloss  $\text{P}$  und  $\text{P}_2$ , sondern auch Phosphorsäure =  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit nascentem Wasserstoff das Phosphorwasserstoffgas hervorbringen kann. Zu diesen Versuchen verwandte Herapath theils weiss gebrannte Knochen, theils ungebrannte Knochen, theils reine Phosphorsäure und phosphorsaures Natron, theils Eingeweide von Schafen etc., und als er diese Gegenstände unter geeigneten Verhältnissen mit Zink und Salzsäure behandelte, war es leicht, in dem sich entwickelnden Gase sicher Phosphorwasserstoffgas nachzuweisen, sowohl durch den schwarzen Niederschlag in einer mit Ammoniak versetzten Silber-Auflösung, als auch durch Darstellung von Phosphorsäure aus dem schwarzen Niederschlage mit Salpetersäure (vgl. auch Jahresb. für 1865 S. 96).

Da nun die Phosphorsäure sowohl in allen Nahrungsmitteln, wie auch in festen und flüssigen thierischen Substanzen ausserordentlich verbreitet vorkommt, so kann jedenfalls aus einer solchen vermeintlichen Nachweisung von phosphoriger Säure durchaus kein gültiger Schluss auf vorhanden gewesen Phosphor gemacht werden, und die Annahme einer Vergiftung mit Phosphor erscheint

demnach nur dann gerechtfertigt, wenn man denselben nach anderen Methoden im unoxydirten Zustande constatirt.

Natürlich berühren die Ergebnisse der Versuche von Hera-path durchaus nicht die von mir im Jahresberichte für 1854 S. 84—85, angegebene Methode, indem sich dieselbe wohl auf die Bildung von Phosphorwasserstoffgas gründet, aber unter Verhältnissen, welche über vorhandenen und noch nicht oxydirten Phosphor keinen Zweifel gestatten.

#### Arsenicum. Arsenik.

*Acidum arsenicosum.* Die *arsenige Säure* verwandelt sich durch Salpetersäure bekanntlich sehr leicht in Arseniksäure unter Entwicke lung von rothen Dämpfen, die man gewöhnlich für salpetrige Säure =  $\ddot{N}$  ausgibt. Inzwischen hat Nylunder (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 66) nun eine genaue Untersuchung darüber angestellt und dadurch entschieden nachgewiesen, dass der rothe Dampf von Untersalpetersäure =  $\ddot{N}$  ausgemacht wird.

(Jedes Atom arseniger Säure =  $\ddot{As}$  reducirt also 2 Atome Salpetersäure, jedes zu  $\ddot{N}$ . Ref. kann hinzufügen, dass ganz dasselbe stattfindet, wenn man eine concentrirte Lösung von *phosphoriger Säure* =  $\ddot{P}$  mit Salpetersäure zu Phosphorsäure =  $\ddot{P}$  oxydirt).

Eine mit Salzsäure versetzte Lösung der *arsenigen Säure* in Wasser, wie sie nach Gay-Lussac's Methode zur Prüfung von Chlorkalk gebraucht wird, hatte Wittstein (dessen Vierteljahresschrift für pract. Pharmac. XV, 91) für diesen Endzweck in grösserer Menge bereitet und seit 1857, also ungefähr 8 Jahre lang vorrätzig gehalten, und als er jetzt den Rest davon genauer prüfte, fand er alle arsenige Säure noch unverändert darin, also zu keinem Theil in Arseniksäure übergegangen.

Unter dem Einfluss von Säuren verhält sich die arsenige Säure in Lösung demnach anders, als unter dem von Alkalien, durch welchen sie bekanntlich, wenn auch langsam (Jahresber. für 1860 S. 101) Sauerstoff aufnimmt, um in die viel stärkere Arseniksäure überzugehen.

#### Stibium. Antimon.

*Stibium oxydatum.* Ueber die beiden bereits erkannten isomeren Modificationen von *Antimonoxyd* hat Terreil (Compt. rend. LXII, 302) einige sie bestätigende weitere Beobachtungen gemacht und mitgetheilt. Das Oxyd, welches beim Rösten von Schwefelantimon an der Luft gebildet wird, tritt stets in der *prismatischen* Form auf, und das *octaëdrische* nur dann, wenn man das prismatische Oxyd sublimirt. Das octaëdrische Oxyd ist viel stabiler als das prismatische, wie man dieses daraus deutlich sieht, dass die prismatischen Krystalle durch Schwefelamm onium sogleich

roth und dann aufgelöst werden, während die octaëdrischen sich darin gar nicht verändern und selbst ihren Glanz behalten. Das prismatische Oxyd hat 3,72 und das octaëdrische Oxyd 5,11 specif. Gewicht. Das octaëdrische Oxyd gibt mit Natronlauge eine Lösung, woraus  $\text{NaSb} + 6\text{H}$ , und das prismatische Oxyd mit Natronlauge eine Lösung, woraus  $\text{NaSb}^3 + 2\text{H}$  anschießt. Das  $\text{NaSb} + 6\text{H}$  wird von Schwefelammonium nicht angegriffen, aber das  $\text{NaSb}^3 + 2\text{H}$  wird sogleich dadurch zersetzt und langsam völlig aufgelöst.

Die Lösung des antimonigsauren Natrons fällt salpetersaures Silber weiss, der Niederschlag ist in Salpetersäure löslich und wird durch Ammoniak braun und dann aufgelöst. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fallen nur eine sauer gemachte Lösung roth. Die Lösung des antimonigsauren Natrons fällt ferner die Lösungen von Eisenoxydsalzen gelblich weiss, von essigsaurem Bleioxyd weiss, von schwefelsaurem Kupferoxyd bläulichweiss, von salpetersaurem Quecksilberoxydul weiss, und alle diese Fällungen lösen sich in verdünnter Salpetersäure auf.

*Sulfidum stibiosum nativum.* Die Grauspiesglanzerzsorten von Rosenau (N<sup>o</sup> 1) und von Duschmad (N<sup>o</sup> 2) sind von Blum und von Casselmann (Pharmac. Zeitschrift f. Russland IV, 356) analysirt worden und zwar mit den folgenden Resultaten:

	N <sup>o</sup> 1		N <sup>o</sup> 2	
	Blum.	Casselmann.	Blum.	Casselmann.
$\text{SbS}^3$	99,504	99,250	99,553	99,586
$\text{FeS}^2$	0,325	0,430	0,302	0,308
$\text{SiO}^3$	0,180	0,325	0,130	0,065
HO	Spur	Spur	Spur	Spur

Beide Sorten stimmen danach in ihrer Mischung so überein, wie wenn sie aus ein und demselben Lager gewonnen worden wären, und stellen sie sich sowohl durch diese Resultate wie auch durch ihre äussere Beschaffenheit als vorzüglich gute Arten heraus, um so mehr, da Arsenik nicht darin zu entdecken war. — An verschiedenen Lagerstätten würde demnach das Grauspiesglanzerz an einerlei Fundort ungleich beschaffen sein, indem bei den früheren Analysen z. B. in dem Rosenauer Mineral (Jahresb. für 1850 S. 74 und für 1860 S. 102) ein Gehalt an Arsenik gefunden worden ist.

*Stibium sulphuratum aurantiacum.* Die über den Goldschwefel bei Apotheken-Revisionen in Preussen angeblich sehr häufig wegen eines Gehalts an Säure gemachten Monita haben Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 261) zu erörtern veranlasst, in wie weit diese Monita zu rechtfertigen seien oder nicht.

Die Ph. bor. sagt vom Goldschwefel: „qui est saporis acidi, eluendo ab acido liberetur“. Nun ist es aber, wie Hager richtig hinzufügt, schon lange bekannt, dass dieses Präparat aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, um damit Antimonoxyd und Schwefelsäure zu



bilden, durch welche letztere er eine saure Reaction bekommt, und dass diese Oxydation schon beim Waschen und Trocknen beginnt, so dass das auch mit aller Sorgfalt bereitete und eben erst fertig gewordene Präparat schon das Lackmuspapier röthet, wenn man es durchfeuchtet darauf legt, den Gehalt an Säure aber noch nicht durch einen sauren Geschmack zu erkennen gibt, und darin liegt nun nach Hager die Grenze, wo der Goldschwefel wegen freier Säure keinen Tadel verdiene oder monirt werden müsse: Zeigt derselbe also erst einen so geringen Gehalt an Schwefelsäure, dass er nur mit Lackmuspapier erkannt werden kann, so würde das Monitum darüber wegen der natürlichen Verhältnisse des Goldschwefels ein ungerechtes sein, aber dagegen erscheint dasselbe gerechtfertigt, wenn, wie auch die Pharmacopoe es selbst anerkennt, die Säure darin sich allmählig so vermehrt hat, um schon durch den sauren Geschmack erkannt werden zu können, und nur in diesem Falle würde das Entfernen der Säure durch Auswaschen beansprucht werden können. Dieselbe Bedeutung, wie das Röthen von Lackmuspapier, würde daher auch eine geringe Trübung haben, welche Chlorbarium in einem mit dem Goldschwefel geschüttelten und wieder abfiltrirten Wasser hervorbringt, indem sie nach dem Obigen jeder frisch und tadelfrei bereitete Goldschwefel schon geben wird.

Da nun mit dem Gehalt an freier Säure auch eine entsprechende Beimischung von Antimonoxyd gleichen Schritt hält, so wird man auch dieses Oxyd stets in jedem Goldschwefel finden, dasselbe offenbar aber nur erst dann tadeln dürfen, wenn die Quantität desselben einer Menge von Säure entspricht, die durch den Geschmack erkannt werden kann, oder wenn in Folge eines öfteren Wegwaschen der Säure die Menge des Oxyds grösser gefunden würde, als einer nur durch Lackmuspapier erkennbaren Menge von Schwefelsäure entspricht, was daher ein Revisor sehr sorgfältig zu ermässigen hat, ehe er tadelt.

#### Chromium. Chrom.

*Acidum chromicum.* Da die *Chromsäure* in den bekannten schön rothen Prismen allgemein als eine wasserfreie Säure angenommen wird, ohne dass solches durch Versuche erwiesen wäre; da ferner nach Naquet dieser Annahme entgegen die Säure der Formel  $\text{HCr}$  entsprechen und selbst eine wasserfreie Säure noch unbekannt seyn soll, so wie auch die in orangefarbigem Oblongo-Octaëdern angeschossene Säure nach Pelouze und Fremy Wasser enthalten und dieses erst in einer mit der Zersetzung der Säure zusammenfallenden Temperatur aus derselben weggehen soll, so hat Rammelsberg Versuche zur Beseitigung dieser Widersprüche und Unsicherheiten angestellt, und hat er dabei gefunden, dass die gewöhnliche Chromsäure wirklich wasserfrei ist und der Formel  $\text{Cr}$  entspricht, was aber nicht ausschliesst, dass ihr, in der ge-

wöhnlichen Art dargestellt, noch sowohl freie Schwefelsäure als auch schwefelsaures und einfach chromsaures Kali mechanisch anhängen und beigemischt sein kann. (Poggen d. Annal. CXXVII, 492).

#### Jodum. Jod.

*Vorkommen des Jods.* Nadler (Journal für pract. Chemie XCIX, 183) hat über das angebliche allgemein verbreitete Vorkommen des Jods (Jahresber. für 1853 S. 84) eine sehr verdienstliche Arbeit ausgeführt, indem er die Luft, die gewöhnlichen Nahrungsstoffe (Wasser, Brod, Milch, Eier, Leberthran, Spongia marina) und verschiedene Pflanzen mit aller Sorgfalt auf einen Gehalt an Jod prüfte. In der Luft, im Trinkwasser und den gewöhnlichsten Nahrungsmitteln (Brod, Eier und Milch) konnte er kein Jod finden. Dagegen konnte er nach dem Genuss von Jodpräparaten sowohl in der Milch und in Eiern als auch im Harn und im Schweiss das Jod nachweisen, woraus folgt, dass das Jod, wenn es den Nahrungsmitteln auch zugeführt wird, dieselben doch sehr bald wieder verlässt.

Für die Pathologie und Therapie hat jedoch diese Untersuchung einen eben so grossen Werth, wie sie für die Pharmacie kaum eine Bedeutung besitzt, daher ich den interessanten speciellen Inhalt der Abhandlung jenen Disciplinen überweise.

*Nachweisung des Jods in Flüssigkeiten,* worin es in Gestalt eines Jodiürs vorkommt. Dazu hat man bekanntlich dasselbe erst frei zu machen, bevor man es durch Kleister erkennen oder durch Chloroform ausziehen kann, und hat man zu jener Freimachung bisher entweder Chlor oder Salpetersäure oder Eisenchlorid oder am besten Wasserstoffsuperoxyd angewendet, in allen Fällen nach vorheriger Ansäuerung der Flüssigkeit mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Lea (Zeitschrift der Chemie 2 Ser. II, 512) empfiehlt nun, zu diesem Endzweck eine verdünnte Lösung von zweifach chromsaurem Kali anzuwenden, womit es immer sicher glücken soll, selbst die kleinsten Mengen von Jod in der mit Kleister versetzten Flüssigkeit zu entdecken.

Diese Anwendung des chromsauren Kalis ist übrigens schon von Luchs (Jahresber. für 1862 S. 112) zur Gewinnung von Jod vorgeschlagen worden.

*Acidum hydrojodinicum.* Eine neue beiläufige und daher vortheilhafte Bereitungsweise der *Jodwasserstoffsäure* für ihre Verwendung als solche oder zur Herstellung von Jodmetallen durch Sättigung mit basischen Oxyden, namentlich zur Bereitung von Jodkalium, ist nach Pettenkofer bereits S. 177 bei dem Artikel „Acidum phosphoricum“ mitgetheilt worden.

#### Borum. Bor.

*Acidum boracicum.* Die eigenthümliche Rolle, welche die *Borsäure* bekanntlich bei ihrer Reaction auf Curcumapigment spielt,

hat sich auf eine interessante Weise aufzuklären angefangen, worüber das Weitere bereits S. 39 im Artikel „Curcuma longa“ mitgetheilt worden ist.

Die *Hydrate* oder Verbindungsstufen der Borsäure mit Wasser sind von Merz (Journ. für practische Chemie. XCIX, 179) studirt worden, und hat er gefunden, dass die gewöhnliche Borsäure in Schuppen, wie sie sowohl aus heissem Wasser beim Erkalten als auch beim freiwilligen Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung angeschossen erhalten wird, immer der Formel  $\text{B}\ddot{\text{H}}^3$  entspricht, deren Wassergehalt 43,45 Proc. beträgt.

Diese Säure ist luftbeständig und verliert auch bei  $+ 70^\circ$  noch kein Wasser, aber bei  $+ 100^\circ$  gibt sie zwei Drittel desselben ab und dann ist sie  $= \text{B}\ddot{\text{H}}$ , welche Formel 20,45 Proc. Wasser voraussetzt.

Wird diese letztere Säure etwa 40 Stunden lang bei  $+ 140^\circ$  erhitzt, so verwandelt sie sich in  $\text{B}^2\ddot{\text{H}}$ , worin der Wassergehalt nur noch 11,39 Procent beträgt.

In einer höheren Temperatur von  $+ 200$  bis  $220^\circ$  verliert die letztere Säure unter starkem Aufblähen weiter Wasser, aber selbst bei  $+ 270^\circ$  nur bis auf einen Rest von 2,78 bis 3,13 Proc. Davon würden 3,11 Procent der Formel  $\text{B}^3\ddot{\text{H}}$  und 2,78 Proc. der Formel  $\text{B}^4\ddot{\text{H}}$  entsprechen.

Durch noch stärkeres Erhitzen geräth die Borsäure bekanntlich in Fluss, worin sie dann alles Wasser verliert.

*Schwefelsaure Borsäure.* Da die bekannte Eigenschaft der Borsäure, sich mit Schwefelsäure in der Art zu vereinigen, dass man diese durch Umkrystallisiren nur theilweise davon wieder trennen und den Rest erst durch Erhitzen bis zum Schmelzen davon austreiben kann, eine chemische Vereinigung involvirt, so hat Merz ferner eine solche bestimmte Verbindung darzustellen gesucht, eine solche auch erhalten und nach der Formel  $\text{B}^2\text{S}^2 + 2\ddot{\text{H}}$  zusammengesetzt gefunden.

Diese Verbindung wird erhalten, wenn man gleiche Gewichtstheile Borsäure und Vitriolöl vermischt, die breiförmige Masse bis zum Schmelzen erhitzt und mit dem Erhitzen allmählig höher steigt, bis das rückständige klare Liquidum bei  $+ 250$  bis  $280^\circ$  nichts mehr an Gewicht verliert. Beim Erkalten erstarrt es dann zu einer klaren glasigen Masse von einer der obigen Formel entsprechenden Zusammensetzung.

Diese schwefelsaure Borsäure zieht aus Luft allmählig Wasser an und wird dabei undurchsichtig weiss. Beim Erhitzen bis zu  $+ 350$  bis  $400^\circ$  verliert sie gewöhnlich noch keine Schwefelsäure oder Wasser, aber es kann bei der letzteren Temperatur vorkommen, dass sie sich zu einer weissen, und mit einem Glasstabe vertheilbaren Masse aufflockert, welche dann nur noch wenig Schwefelsäure und Wasser enthält.

## Carbonicum. Kohlenstoff.

*Graphites.* Um den gewöhnlichen *Graphit* von seinen fremden Beimischungen zu reinigen, empfiehlt Winckler (Journ. für pract. Chemie **XCVIII**, 343) die folgende Behandlung desselben.

Man vermischt 1 Theil des feingestossenen Graphits je nach seiner Reinheit mit 1 bis 2 Theilen eines Gemenges von Soda und Schwefel zu gleichen Theilen, setzt die Mischung in einem bedeckten Tiegel einer mässigen Rothglühhitze aus, bis zwischen den Fugen des Deckels keine Schwefelflammen mehr hervorbrechen, sich aber dafür kleine gelbe Flammen zeigen. Die erkaltete Masse wird dann zerstückelt, mit Wasser ausgelaugt, nun mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann Absetzen gelassen, ausgewaschen und getrocknet. Der Graphit tritt nun so fein zertheilt auf, dass er sich nur langsam in der Flüssigkeit absetzt und schwer auswaschen lässt, aber durch einen Zusatz von etwas Salmiak kann dies sehr beschleunigt werden, natürlich jedoch nur die ersten Male.

Der so gereinigte Graphit enthält kein Eisen etc. mehr, und er hinterlässt beim Verbrennen nur eine Spur von rein weisser Kieselerde, die man aber durch Auskochen mit Natronlauge, Auswaschen und Trocknen auch noch daraus entfernen kann. Durch schwaches Glühen kann man den Graphit dann auch etwas dichter machen.

*Acidum carbonicum.* Für die Reinigung des *Kohlensäuregases* aus Kalksteinen, schlechtem Marmor und Kreide, welche Mineralkörper bekanntlich bituminöse organische Stoffe und zuweilen auch Schwefeleisen einschliessen, und welche daher mit Säuren ein widerig riechendes und durch Waschen mit Wasser nicht zu reinigendes Kohlensäuregas liefern, so dass man es namentlich nicht zur Bereitung von Mineralwassern anwenden kann, empfiehlt Hager (Pharmac. Centralhalle **VII**, 161) eine Lösung von übermangansaurem Kali. Man lässt zu diesem Endzweck, wie gewöhnlich, das sich entwickelnde Gas durch eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydoxydul (zur Wegnahme von Schwefelwasserstoffgas) und darauf durch eine Lösung von Soda (zur Wegnahme eines Theils der bituminösen Riechstoffe), nun erst 2 Mal nach einander durch eine Lösung von dem übermangansauren Kali (zur Wegnahme des Restes von den brenzlichen Riechstoffen) und endlich durch reines Wasser zum Waschen strömen. Das Gas muss also durch 5 hinter einander gestellte und mit Röhren in Verbindung gesetzte Flaschen der Reihe nach durchstreichen, und dann soll es völlig rein seyn. Ein einmaliges Durchgehen durch eine Lösung von übermangansaurem Kali befreit das Gas nicht völlig von dem Geruch, sie müsste sonst eine sehr hohe Schicht bilden und das Gas unter einem gewissen Druck dadurch streichen.

Die dazu nöthige *Sodalösung* wendet man verdünnt an. Die *Eisenoxydoxydullösung* dazu wird erhalten, wenn man 10 Theile Eisenvitriol mit 2 Theilen Schwefelsäurehydrat und 3 Theilen Wasser erhitzt, dann 2 Theile rohe Salpetersäure allmähig unter Um-

rühren zufügt, das Erhitzen fortsetzt, bis keine rothe Dämpfe mehr weggehen, den Rückstand in 150 Theilen Wasser löst und der Lösung noch 12 Theile Eisenvitriol zusetzt. Und die Lösung von *übermangansaurem Kali* endlich wird erhalten, wenn man 1) 1 Theil dieses Salzes in 1000 Theilen Wasser löst, oder 2) ein Gemisch von 11 Theilen Kalihydrat (statt dessen auch 9 Theile Natronhydrat) und 10 Theilen fein präparirten Braunstein mit 4 Theilen Wasser durchfeuchtet, dann in einem hessischen Tiegel eintrocknet und unter zeitweiligem Umrühren zum schwachen Rothglühen erhitzt, bis eine Probe der Masse mit Wasser eine dunkelgrüne Lösung giebt, oder 3) eine Mischung von 36 Theilen Kalilauge von 1,33 spec. Gew., 6 Theilen chlorsaurem Kali und 10 Theilen feinen Braunsteinpulver in einem Tiegel zur Trockne bringt und dann wie nach 2) glüht. In den beiden letzten Fällen erhält man den bekannten Chamaeleon minerale, wovon man 1 Theil in 100 Theilen siedenden Wasser löst, die Lösung absetzen lässt, dann klar decanthirt und mit der 4 bis 5fachen Menge Wasser verdünnt.

Ist aber das Verfahren von Reinsch (Jahresber. für 1863 S. 88) nicht einfacher, practischer und billiger? oder hat es bei einer nicht mitgetheilten Nachprüfung keinen Erfolg gewährt?

*Sulfidum carbonicum.* Der Schwefelkohlenstoff zersetzt sich, wie Weber (Poggend. Annal. CXXVIII, 459) gefunden hat, mit Chlorjod wechselseitig unter Erhitzung und einer heftigen Reaction, es entsteht eine dunkel-braunrothe und sehr unangenehm riechende Flüssigkeit, welche, wenn neues Chlorjod keine Wirkung mehr zeigt, Chlorschwefel, Kohlensuperchlorid =  $\text{C}\text{Cl}_2 + 2\text{S}\text{Cl}_2$  und eine Verbindung von Chlorjod + Chlorschwefel =  $\text{J}\text{Cl}_3 + 2\text{S}\text{Cl}_2$  enthält, wovon die letztere beim Erkalten auskrystallisirt.

Diese neue Verbindung =  $\text{J}\text{Cl}_3 + 2\text{S}\text{Cl}_2$ , welche noch keinen Namen erhalten hat, bildet granatrothe vielfächige Prismen, zerfließt an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit, zersetzt sich mit Wasser unter Zischen und Abscheidung von Schwefel. Durch Erhitzen zerfällt sie in Chlor, Chlorjod und Chlorschwefel. Sie ist dieselbe Verbindung, welche Jaillard vor einigen Jahren durch Behandeln eines Gemisches von Jod und Schwefel mit Chlorgas erhalten, aber, wahrscheinlich in Folge eines Fehlers bei der Analyse, nach der Formel  $\text{J}\text{Cl}_3 + \text{S}\text{Cl}_2$  zusammengesetzt gefunden hatte.

Weber's Entdeckung hat auch in so fern wissenschaftliches Interesse, als bekanntlich das Chlor auf Schwefelkohlenstoff nur in höherer Temperatur einwirkt unter Bildung von  $\text{C}\text{Cl}_2 + 2\text{S}\text{Cl}_2$ , woraus wir nach Kolbe durch Kalilauge das Kohlensuperchlorid abscheiden und gewinnen, während das Chlor bei Gegenwart von Jod schon in der Kälte heftig und in ähnlicher Art auf den Chlorkohlenstoff einwirkt, offenbar weil hier die Bildung der neuen Jodverbindung dazu mitwirkt.

Es ist klar, dass man auch hier aus der Flüssigkeit, welche die neue Jodverbindung in Krystallen abgesetzt hat, durch Kalilauge das Kohlensuperchlorid abscheiden und viel bequemer als

nach Kolbe's Verfahren gewinnen kann, wiewohl hier die Kosten des Jods mit in Betracht kommen, wenn man es aus der, keine Verwendung findenden Verbindung nicht abscheiden und wieder gewinnen will.

*Acidum hydrocyanicum.* Die Grenze, bis zu welcher man *Blausäure* durch die zur Erkennung derselben von Braun (Jahresbericht für 1865 S. 103) empfohlene Pikrinsalpetersäure noch nachweisen kann, ist von Vogel (Buchn. N. Repert. XV, 545) festzustellen gesucht worden, und hat er gefunden, dass die rothe Färbung noch deutlich zu erkennen ist, wenn die Blausäure in der Flüssigkeit nicht mehr als  $\frac{1}{30000}$  beträgt, und die Färbung erst unendlich wird, wenn man die Blausäure darüber hinaus verdünnt.

Mit diesem Reagens kann man die Blausäure auch vortrefflich im Tabacksrauch erkennen: Leitet man nämlich den Tabacksrauch mittelst eines Aspirators durch Kalilauge und versetzt man diese dann nach dem Verdünnen mit Pikrinsalpetersäure, so tritt beim Erhitzen sogleich die blutrothe Färbung ein.

Bei dem bekannten Aufsuchen der Blausäure durch Bildung von Berlinerblau fand Vogel, dass dieselbe bei einer 20,000fachen Verdünnung der Blausäure noch deutlich wird, dass aber bei einer stärkeren Verdünnung die Flüssigkeit nur eine hellgrüne Färbung bekommt und erst nach mehrtägiger Ruhe kleine Flöckchen von Berlinerblau absetzt.

Mit der Pikrinsalpetersäure kann man die Blausäure auch im Bittermandelwasser noch erkennen, wenn man dasselbe mit der 50fachen Menge Wasser verdünnt.

*Aqua Amygdalarum amararum concentrata.* Gleichwie Peltz (Jahresb. für 1863 S. 96) und St... (das. für 1864 S. 142) hat auch Mayer (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 337) die Bereitung des Bittermandelwassers nach Pettenkofer's Vorschrift (Jahresb. für 1861 S. 108) 5 Mal nach einander ausgeführt, ohne dabei durch dieselbe befriedigt zu werden, so dass er die ältere Vorschrift wieder vorzieht. Bei der Behandlung des Mandelmehls mit heissem Wasser bemerkte er immer deutlich den Geruch, welcher einen Verlust an Blausäure auswies, und das Aufschäumen der Masse beim Destilliren verhielt sich nicht besser, wie sonst.

Eben so wollte ihm auch der Vorschlag von Heekenlauer (S. weiter unten) nicht gut gelingen, zufolge dessen man zur Verhinderung des Aufschäumens den mit Wasser aus dem Presskuchen erzielten und macerirten Brei pressen und die ausgepresste Emulsion destilliren soll, welche Behandlungsweise nach ihm auch ausserdem einen unvermeidlichen Verlust in Gefolge hat.

Dagegen gelang es Mayer das Aufschäumen dadurch zu mässigen, dass er in den Brei, sobald er ins Kochen gekommen war, etwas Alkohol brachte. Ob statt dessen etwas hinzugebrachte verdünnte Schwefelsäure dasselbe bewirkt, will Mayer versuchen, wozu Hager in einer Notiz dazu bemerkt, dass ein solcher Zusatz sehr zu empfehlen sei.

Inzwischen hat Heekenlauer (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 293) ein Verfahren gefunden, wie man nach Pettenkofer's Vorschrift doch auch im Kleinen ein tadelfreies Bittermandelwasser ohne besondere Schwierigkeiten darstellen kann, wenn man in folgender Weise operirt:

Man befreit z. B. 1 Pfund bittere Mandeln nach Oberländer's (Jahresb. für 1863 S. 88) Angaben durch Pressen von fettem Oel, pulverisirt den Presskuchen möglichst fein, nimmt von dem Pulver 1 Unze ab und rührt die übrige Masse desselben in heftig siedendes Wasser ein, giesst den dünnflüssigen Brei (wann?) in ein Säckchen und presst behutsam aus; der Pressrückstand wird noch einmal mit Wasser angerührt und wieder ausgepresst. Dadurch erhält man eine Lösung des Amygdalins, in diese rührt man die vorabgenommene Unze Mandelpulver genau ein, lässt 24 Stunden lang verschlossen digeriren, fügt  $\frac{1}{2}$  Drachme Schwefelsäure hinzu und destillirt die molkenartige Flüssigkeit direct oder nach nochmaligem Coliren. Diese Destillation geschieht nun ohne Schwierigkeiten und ohne Anbrennen des Rückstandes aus einer Retorte, welche höchstens bis zu  $\frac{3}{4}$  damit angefüllt sein darf, wenn man colirt hat, oder nur zur Hälfte, wenn man nicht colirt hat, und welche mit einem Liebig'schen Kühler in Verbindung gebracht worden ist. Das Feuern muss vorsichtig geschehen, weil wenigstens im Anfange sonst ein Aufschäumen eintritt.

Das zuerst übergehende Destillat ist milchig trübe, wird aber bald unter Abscheidung von grossen Tropfen Bittermandelöl fast wasserhell.

Auf diese Weise bekam Heekenlauer aus 1 bayerschen Pfunde (Medicinalgew. = 360 oder, wie wahrscheinlich, bürgerlichem Gewicht = 560 Grammen?) bitteren Mandeln je nach deren Qualität 24 bis 28 Unzen Bittermandelwasser, wovon jede Unze 3 Gran Cyansilber (=  $\frac{3}{5}$  Gran Blausäure) lieferte, wie solches die Bayerische Pharmacopoe vorschreibt.

Durch Concentriren der Amygdalinlösung oder durch Rectification des Bittermandelwassers über Chlorcalcium kann dasselbe beliebig concentrirter erzielt, und selbst leicht alles Oel abgeschieden erhalten werden, da das letztere schon mit den ersten Unzen Wasser übergeht.

Das so erhaltene Bittermandelwasser und das Oel sollen hell und farblos seyn. (Vergl. die vorhin mitgetheilten Angaben darüber von Mayer.) — Ueber dieses Wasser und über das

*Aqua Laurocerasi* hat ferner Jandausch (Zeitschrift d. Oesterr. Apothekervereins IV, 9—11 und 33—34) verschiedene Beobachtungen und Ansichten vorgelegt, auf die ich aber hier, da sie gerade nichts Neues darbieten, nur hinweisen kann.

## 2. Elektropositive Grundstoffe und alle ihre Verbindungen.

### Kalium. Kalium.

Für die Erkennung von *Kali* in Flüssigkeiten ist nach Plun-Rett (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. III, 293) das zweifachweinsäure Natron ein ungleich zweckmässigeres Reagens, wie Weinsäure allein und wie Platinchlorid.

Man erhält dieses Reagens leicht, wenn man eine beliebige Menge von Weinsäure in Wasser löst, die Lösung genau in 2 Hälften theilt, die eine Hälfte exact mit kohlensaurem Natron sättigt und diese Flüssigkeit mit der anderen Hälfte der Weinsäurelösung vermischt.

Der sich dadurch ausscheidende Weinstein soll weit weniger löslich (?) seyn, wie der durch Weinsäure ausgeschiedene, und daher soll auch dieses Reagens viel empfindlicher seyn, als Weinsäure.

Die mit dem sauren weinsäuren Natron zu prüfende Flüssigkeit soll jedoch vorher schwach angesäuert werden.

*Cyanetum kalicum.* Da das nach Liebig's Methode (Jahresb. für 1858 S. 109) bereitete *Cyankalium* ein so unreines Präparat ist und unter den günstigsten Umständen auch nur seyn kann, dass es selbst bei seiner technischen Anwendung sehr unzuweckmässig befunden worden ist, so hat Knafl (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1018) ein in der Mittheilungsweise neu erscheinendes Verfahren angegeben, wonach ein beinahe völlig chemisch reines Cyankalium erhalten werden kann.

Man soll nämlich die aus 4 Theilen Blutlaugensalz mit einer Mischung von 3 Th. concentrirter Schwefelsäure und 7 Th. Wasser durch Erwärmen bis zum Erschöpfen sich entwickelnde Blausäure in eine klare Lösung von 2 Theilen  $\text{KH}^4$  in 10 Theilen 90procentigem Alkohol leiten, das entstandene und in der letzteren ausgeschiedene Cyankalium auf einem Colatorium abtropfen lassen, 2 bis 3 Mal mit etwas 90procentigem Alkohol nachwaschen, auspressen, in der Wärme trocknen, in einem blanken eisernen Tiegel schmelzen und so lange geschmolzen erhalten, bis es ein klares Liquidum bildet, dieses nun auf blanke eiserne Schalen zum Erstarren ausgiessen und nach dem Erkalten in Gläser gut einschliessen. Das Product soll eine weisse, dem Campher ähnlich durchscheinende, krystallinische Masse seyn, welche 99 Proc. Cyankalium enthält.

Diese Fabrikation ist aber ganz dieselbe, wie Ref. sie schon vor fast 30 Jahren (Annal. der Pharmacie XXIX, 65) angegeben hat, und der alleinige Unterschied besteht nur darin, dass Knafl das Cyankalium schliesslich zusammenschmelzen lässt, wobei offenbar 1 Proc. Cyankalium sein Cyan gegen Sauerstoff auswechselt. Ob dieses Zusammenschmelzen für die technische Verwendung ein Bedürfniss ist, lasse ich dahin gestellt seyn, kann solches aber kaum vermuthen.



*Jodetum kalicum.* Eine neue beiläufige und daher vortheilhafte Bereitung des *Jodkaliums* nach Pettenkofer ist bereits S. 176 bei dem Artikel „Acidum phosphoricum“ mitgetheilt worden.

Zur Entfernung eines Gehalts an freiem oder kohlensaurem Kali im Jodkalium wird im „Journ. de Pharmac. d'Anvers XXII, 24“ eine Methode empfohlen, welche darin besteht, dass man das Jodkalium in Wasser löst, das überschüssige Alkali mit Essigsäure sättigt, zur Trockne verdunstet und das essigsäure Kali mit Alkohol auszieht. Wegen der Löslichkeit des Jodkaliums und eines dadurch bedingten Verlustes an denselben dürfte aber wohl Niemand dieses Verfahren der einfachen Sättigung mit Jodwasserstoff vorziehen.

*Liquor Kali caustici.* Die im vorigen Jahresberichte, S. 106, nach Graeger mitgetheilte Bereitungsweise einer reinen *Kalilauge* wird von Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 410) in so fern nicht als empfehlenswerth erklärt, dass, wie er auch schon vor 26 Jahren (Buchn. Repert. LXXXI, 145) gezeigt habe, sich sowohl Chlorsilber wie auch kohlen-saures Silberoxyd in einer Lösung von kohlen-saurem Kali, wenn auch nur wenig, doch wirklich auflösen, und dass sich dieselben daraus wohl wieder abscheiden lassen, dass aber dazu ein 6 bis 8maliges Kochen und Filtriren der Lösung erforderlich ist, und hat er daher seine frühere Abhandlung zum Belege ausführlich wieder abdrucken lassen.

Bei jener Gelegenheit hatte er ferner auch schon nachgewiesen, dass man aus einer, schwefelsaures Kali enthaltenden Lösung von kohlen-saurem Kali durch Schütteln mit kohlen-saurem Baryt nicht alle Schwefelsäure wegnehmen, dass das kohlen-saure Kali, ob aus Weinstein oder aus Pottasche dargestellt, ausser Kieselerde, Talkerde und Kalk auch Chromoxyd enthalten kann, und dass als Quelle dieser Körper, also auch des Chromoxyds, theils die bei den Operationen angewandten, namentlich eisernen, Gefässe und theils die für die Gewinnung verwendeten Pflanzen, welche sie aus dem Boden aufgenommen haben, angesehen werden müssen.

*Kali aceticum.* Wie schon früher von mehreren Anderen (Jahresb. für 1842 S. 421 und für 1843 S. 227) so ist die Bereitung des *essigsäuren Kali's* aus Bleizucker mit kohlen-saurem Kali auch von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 225) eben so practisch als vortheilhaft befunden und in der Ausführung beschrieben worden. Wegen der allgemeinen Bekanntschaft damit glaube ich daraus nur das Folgende hervorheben zu sollen.

Man soll eine Lösung von 13 Theilen Bleizucker in etwa 80 Theilen Wasser mit der Lösung von 7 Theilen doppelt- oder  $5\frac{1}{2}$  Theilen einfach-kohlen-saurem Kali ausfällen, das ausgeschiedene Bleiweiss abfiltriren, nachwaschen und aus dem Filtrat durch Verdunsten essigsäures Kali herstellen. Worin die Vorzüge bestehen, welche das besonders dabei zur Anwendung besprochene kostspieligere doppelt-kohlen-saure Kali besitzt, ist eben so wenig angegeben worden als etwaige Nachtheile von dem einfach-kohlen-sauren Kali bemerkt werden, aber wahrscheinlich wegen eines gewöhnli-

chen Gehalts an Chlorkalium und schwefelsauren Kali in dem letzteren, die sich dann in dem essigsauren Kali wieder finden würden und nicht leicht daraus zu entfernen sind. Die Fällung geschieht zweckmässig in gelinder Wärme und dabei geht, wenn man Kalibicarbonat anwendet, aus leicht erklärlichem Grunde viele Kohlensäure unter Brausen weg, was beim einfach-kohlensauren Kali nicht stattfindet.

Das *Bleiweiss* muss durch Auswaschen vollständig vom Kalisalz befreit werden. (Vergl. weiter unten „*Plumbum carbonicum*.“)

Das *essigsaure Kali* kann nicht ohne Weiteres durch Verdunsten der Flüssigkeit rein erhalten werden. Die angegebenen Mengen von beiden Kalisalzen betragen ein wenig mehr, als die Zersetzung des Bleizuckers erfordert; waren sie also rein, trocken und richtig gewogen, so ist die Flüssigkeit schwach alkalisch und dann meist frei von Blei, sonst ist noch entsprechend Bleizucker darin vorhanden, den man erst noch völlig durch die Kalisalze nachfällt; nun wird filtrirt, das Filtrat mit *Acetum concentratum* etwas übersättigt, mit Schwefelwasserstoff auf Blei geprüft und dieses, wenn vorhanden, damit völlig ausgeschieden, filtrirt und nun erst zur Trockne verdunstet.

Wie vortheilhaft die Bereitung des essigsauren Kali's und des Bleiweisses (S. weiter unten) in dieser Art ist, kann Jeder nach dem Werth der Materialien und der Producte leicht selbst berechnen.

*Kali bitartaricum crudum* Eine andere grobe Betrügerei des rohen *Weinsteins*, als wie im vorigen Jahresberichte, S. 106, für den reinen Weinstein angegeben wurde, wird aus dem „Chem. techn. Repert. 1865 S. 38 in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 388 von Münch mitgetheilt. Sie besteht nämlich darin, dass man schwefelsaures Kali mit Weinhefe vermischt und dann aus einer Lösung in Wasser hat krystallisiren lassen, wobei dem Weinstein täuschend ähnliche Krystallkrusten erhalten werden, die man aber schon durch ihre leichtere Löslichkeit in Wasser und durch die Reaction auf Schwefelsäure mit einem Barytsalz leicht erkennen kann.

#### Natrium. Natrium.

*Natrium sulphuratum*. Es ist bekannt, dass man, wenn reines und namentlich natronfreies *einfach Schwefelnatrium* dargestellt werden soll, Schwefelwasserstoff in eine concentrirte Natronlauge einleitet und die sich dabei ausscheidenden farblosen Krystalle sammelt. Dieses so krystallisirt auftretende Schwefelnatrium ist nun genauer von Finger (Poggend. Annal. CXXVIII, 635) auf seine Zusammensetzung untersucht worden:

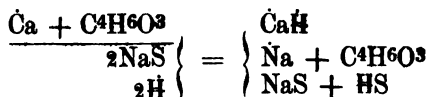
So wie sie entstehen und sich ausscheiden, bilden sie *rhombische Nadeln*, zusammengesetzt nach der Formel  $\text{NaS} + 6\text{H}$ . Lässt man sie dann in einem verschlossenen Gefässe unter der Flüssig-

keit liegen, so verwandeln sie sich allmählig von oben nach unten in Quadratocctaëder, welche nach der Formel  $\text{NaS} + 9\text{H}$  zusammengesetzt sind, also jetzt 3 Atome Wasser mehr enthalten.

Finger schreibt die Formeln für die beiden Hydrate =  $\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}$  und  $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}$ , nimmt also das Atomgewicht des Natriums nur halb so gross an, wie sonst allgemein üblich, was ich hier zur Vermeidung von Missverständnissen besonders erwähnen zu müssen glaube.

Ueber das Verhalten einer Lösung des so hergestellten reinen und krystallisirten Schwefelnatriums gegen Erden und deren Salze hat Pelouze (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. III, 81) einige recht interessante und wichtige Erfahrungen gemacht und mitgetheilt.

Versetzt man die Lösung eines Talkerdesalzes mit der Lösung dieses Schwefelnatriums im Ueberschuss, so erzeugt sich ein reichlicher weisser Niederschlag, und dieser ist Kalkhydrat =  $\text{CaH}$ , während in der Flüssigkeit ein Natronsalt von der Säure des gebrauchten Kalksalzes und Natriumsulphydrat aufgelöst bleiben, wie folgende Gleichung mit z. B. essigsaurem Kalk darstellt:



Ist dabei umgekehrt das Kalksalz im Ueberschuss vorhanden, so erfolgt keine Reaction und Abscheidung von Kalkhydrat, oder es löst sich das letztere beim Umschütteln wieder auf, wenn das Schwefelnatrium beim Eintröpfeln stellenweise im Ueberschuss in die Kalksalzlösung kommt und dasselbe zur Abscheidung bringt.

Gegen Lösungen von Talkerdesalzen verhält sich das Schwefelnatrium vollkommen analog, also hier unter Abscheidung von Talkerdehydrat, was ebenfalls beim Umschütteln so lange wieder verschwindet, als noch etwas Magnesiasalz im Ueberschuss darin vorhanden ist.

Einfach-Schwefelkalium verhält sich gegen Kalk- und Talkerdesalze völlig eben so, wie das Schwefelnatrium, nur enthält damit die Flüssigkeit dann  $\text{KS} + \text{HS}$ .

Die in chemischen Schriften verbreitete Angabe, zufolge welcher sich Schwefelkalium und Schwefelnatrium gegen Salze von Kalk- und Talkerde eben so, wie Schwefelammonium, verhalten sollen, ist also nicht richtig. Dass Schwefelammonium darauf nicht wirkt, hat seine Richtigkeit, aber die Angabe, dass sich  $\text{KS}$  und  $\text{NaS}$  eben so verhalten sollen, beruht also entweder auf unerprobten theoretischen Voraussetzungen oder auf dem Umstande, dass man  $\text{NaS}$  und  $\text{KS}$  nicht in hinreichender Menge zusetzte.

Die Sulphydrate von Natrium und Kalium ( $\text{NaS} + \text{HS}$  und  $\text{KS} + \text{HS}$ ) reagiren dagegen auch im Ueberschuss nicht auf Kalk- und Talkerdesalze mit Abscheidung der Hydrate von den Erden. Kocht man sie aber damit, so verwandeln sich die Sulphydrate

unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff in NaS oder KS, und diese wirken dann eben so, wie oben angegeben worden.

Die Zersetzung der Kalk- und Talkerdesalze durch KS oder NaS mit Abscheidung der Hydrate jener Erden scheint also durch die Bildung von  $KS + HS$  oder  $NaS + HS$  bedingt zu werden.

Aus den Salzen von Thonerde und Beryllerde scheiden dagegen KS und NaS bei jedem Verhältnisse unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sogleich die Hydrate von Thonerde und Beryllerde ab, wie solches auch schon, gleichwie von Schwefelammonium bekannt ist.

*Natron chlorinicum* = NaCl. Bei der Bereitung des *chlorsauren Natrons* nach der von Winckler (Jahresber. für 1849 S. 102; für 1851 S. 92 und für 1857 S. 101) angegebenen Methode hat es H. Jäger (Chemisches Centralblatt XI, 79) zweckmässig gefunden, nicht die den wechselseitigen Reactionen genau stöchiometrisch entsprechenden Mengen von Weinsäure (19,5 Theile), kohlen-saurem Natron (18,5 Theile) und chlorsaurem Kali (16 Theile) anzuwenden, sondern deren Gewichts-Verhältnisse dahin abzuändern, dass man auf 19,5 Theile Weinsäure auch 19,5 Theile kohlen-saures Natron und 19,5 Theile chlorsaures Kali in der von Winckler angegebenen Art behandelt, indem er durch Behandlung der richtigen Atom-Verhältnisse eine Salzlauge bekam, aus welcher ungeachtet vieler Abfiltrationen immer noch etwas Weinstein auskry-stallisirte, wogegen er bei der Bearbeitung gleicher Gewichtstheile von den 3 Materialien (von denen also die beiden letzteren im geringen Ueberschuss angewandt wurden) eine Salzlauge bekam, welche, von ausgeschiedenem Weinstein abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und nun mit wenig Wasser behandelt, eine Lösung gab, woraus beim Verdunsten in einer Luftpumpe innerhalb 8 Tagen das chlorsaure Natron in völlig reinen und ausgezeichneten Kry-stallen angeschossen war, nämlich in Würfeln von  $\frac{3}{8}$  bis  $\frac{1}{2}$  Zoll Seitenlänge, von denen ferner die abwechselnden Ecken durch Tetraëder abgestumpft waren, neben welchen noch einseitige Abstumpfungsflächen der Würfelkanten durch Pyritoëder auftraten. In den schief abgestumpften Würfelkanten kam stellenweise auch noch eine zweite Fläche vor, die aber dem Granatoëder angehörte.

Winckler's Vorschrift entspricht sehr gut den theoretischen Verhältnissen, und man sieht also, wie in der Praxis zuweilen wegen mechanischer Umstände ein gewisses Abgehen davon ganz zweckmässig werden kann.

*Natron biboracicum*. Für den *Borax* ist in Californien eine neue Quelle entdeckt worden; worüber die „Pharmaceutische Zeitschrift für Russland V, 189“ aus Whitney's Schrift „Die geologische Vermessung Californiens“ einige Nachrichten mittheilt.

Diese Quelle betrifft einen etwa 36 Engl. Meilen vom Stillen Meer und 65 Engl. Meilen nordwestlich von der Suisua-Bai belegenen See, worin Dr. Veasch zuerst 1856 den Borax nachwies, und welcher seitdem der *Boraxsee* genannt wird. Das Wasser in

diesem See enthält Borax, kohlensaures Natron und Chlornatrium in, wie es scheint, nicht immer gleichen relativen und summarischen Verhältnissen aufgelöst, und bald nach dieser Entdeckung fand man auch unter dem Wasser ein an verschiedenen Stellen ungleich, aber an einer Stelle bis zu 18 Zoll mächtiges Lager von festem Borax in Gestalt von Krystallgrus bis zu 3 Zoll dicken Krystallstücken. 1864 ist diese Boraxquelle in den Besitz der sogenannten „California Borax Company“ gekommen, welche Gesellschaft den Borax während der trocknen Jahreszeit aus dem Schlamm auf dem Boden des See's einsammeln und zum Verkauf bearbeiten lässt. Die Ausbeute ist in den letzten Jahren schon so ansehnlich gestiegen, dass alljährlich nicht allein 30 bis 40 Tonnen (jede über 2000 Pfund) für den örtlichen Gebrauch geliefert, sondern auch 200 Tonnen nach New-York ausgeführt werden konnten. In der erwähnten trocknen Jahreszeit konnten selbst täglich  $2\frac{1}{2}$  Tonne reiner Borax gewonnen werden.

Die *technische Fabrikation* von *Borax* aus der toskanischen Borsäure und aus dem Boronatrocalcit ist von Lunge (Polyt. Centralblatt. 1866 S. 1393) beschrieben worden, und lege ich hier dieselbe in allgemeinen Zügen vor:

Mit *toskanischer Borsäure* (Jahresb. für 1846 S. 19; für 1848 S. 79 und für 1856 S. 91). Die ganze alljährliche Ausbeute derselben bezieht contractlich ein Englischer Unternehmer, der sie dann theils selbst auf Borax verarbeitet und theils an andere Fabrikanten absetzt. Für die Herstellung des Boraxs scheint dieselbe nach Payen's (Jahresb. für 1844 S. 95-96) Vorschrift in Frankreich noch immer auf nassem Wege mit Soda behandelt zu werden, theilweise auch noch in England, aber hier bereits immer mehr auf folgende Weise:

Man schmilzt allemal 2 Theile der rohen Borsäure mit 1 Theil Soda zusammen, wobei viel Ammoniak (Jahresb. für 1853 S. 80) weggeht, laugt die dann erkaltete Masse mit warmem Wasser aus, klärt die Lösung durch Sedimentiren, erhitzt, setzt zur Entfernung von darin schwimmenden Eisenoxydflocken für allemal 1000 Pfund Borax darin  $\frac{1}{4}$  Pfund Soda-Rückstand dazu (dessen Schwefelcalcium mit dem Eisenoxyd in borsauerm Kalk und Schwefeleisen übergeht, die zu einem schweren und körnigen Körper cementiren und sich als ein solcher leicht absetzen), giesst die Lauge von der abgesetzten Ausscheidung klar ab und verdunstet sie zum Krystallisiren.

Mit *Boronatrocalcit* (Jahresb. für 1849 S. 98; für 1858 S. 102 und für 1859 S. 94) hat Lunge das folgende Verfahren am zweckmässigsten erkannt:

Man übergiesst 3 Theile des von fremden anhängenden Ertheilen gereinigten, fein gemahlenen und von Gyps durch Schlämmen befreiten Minerals mit 2 Theilen Salzsäure und 6 Theilen Wasser, digerirt bei einer allmähig bis zum Sieden gesteigerten Temperatur und ersetzt fortwährend das dabei wegduunstende Wasser, lässt heiss erhaltend absetzen und die dann klar abgezogene Flüss-

sigkeit erkalten, wobei fast sämtliche Borsäure des Minerals herauskrystallisiert, die man dann abtropfen lässt und mit kaltem Wasser abspült. Aus dem ersten Rückstande von der Lösung des Minerals in Salzsäure kann man durch eine neue ähnliche Behandlung mit Salzsäure noch etwas Borsäure gewinnen, aber die Mutterlauge von der Borsäure (welche Chlorcalcium und Chlornatrium enthält) besitzt nur noch so wenig Borsäure, dass deren Gewinnung daraus durch weiteres Einkochen kaum der Mühe lohnt, man kann sie aber mit Kalk daraus niederschlagen und den borsauen Kalk mit Salzsäure in ähnlicher Art wie das Mineral oder zugleich mit einer neuen Portion desselben zersetzen.

Die so aus dem Boronatrocalcit erhaltene Borsäure wird dann in gewöhnlicher Art mit Soda zu Borax verarbeitet.

In der angeführten Art liefert der Boronatrocalcit etwa 47 Proc. krystallisirter Borsäure und diese wiederum 82 Proc. Borax. Den dazu verwandten

*Boronatrocalcit* hat Lunge (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVIII, 51) sehr genau beschrieben, analysirt und nach Procenten darin gefunden:

Natron	5,58
Kalkerde und Talkerde	13,19
Borsäure	44,38
Wasser	36,85

wonach er dafür die damit übereinstimmende Formel  $(\text{Na}\bar{\text{B}}^2)^2 + \left(\begin{smallmatrix} \text{Ca} \\ \text{Mg} \end{smallmatrix} \text{B}^2\right) + 42\text{H}$  berechnet.

*Natron aceticum*. Mit dem essigsauen *Natron* =  $\text{Na}\bar{\text{A}} + 6\text{H}$  sind von Jeannel (Compt. rend. LXII, 834) verschiedene Versuche und Beobachtungen angestellt und mitgetheilt worden.

Wiewohl dieses Salz in freier Luft zwar Wasser abgiebt, so bekommt es dabei doch noch kein auffallend verwittertes Ansehen; dagegen zerfließt es in feuchter Luft und verwittert sehr stark in trockner Luft. Bei  $+ 58^\circ$  beginnt es zu schmelzen, bei  $+ 75^\circ$  ist es ganz flüssig und bei  $+ 123^\circ$  giebt es alles Krystallwasser ab, während es sich von  $0^\circ$  bis  $+ 123^\circ$  um 0,079 seines Volums ausdehnt. Im Verkehr mit der Luft erstarrt das geschmolzene Salz bei  $+ 58^\circ$  zu prismatischen Nadeln, während es die Temperatur von  $+ 58^\circ$  lange Zeit beibehält. In feuchter Luft oder in Gefässen mit einer nur 1 Centim. engen Oeffnung erstarrt dagegen das geschmolzene Salz noch nicht bei  $0^\circ$ ; erstarrt es aber dann endlich, so bildet es eine weiche Masse von durchscheinenden, grossen, glänzenden und mit etwas Flüssigkeit bedeckten Blättern. Wird diese Masse dann in eine trockne Luft gebracht oder mit einem trocknen Körper, z. B. einem Krystall von essigsauem Natron versetzt, so geht sie sofort in die gewöhnlichen Krystalle über, wobei viele Wärme frei wird, indem die Temperatur z. B. von  $+ 11^\circ$  bis  $+ 54^\circ$  steigen kann. Aehnliche Phänomene zeigt auch der Alaun beim Erhitzen.

Beim raschen Auflösen von einer nicht zu kleinen Menge des essigsauren Natrons in der doppelten Menge Wasser bei  $+12^{\circ}$  kann sich die Temperatur bis zu  $0^{\circ}$  erniedrigen. Erhitzt man das bei  $+123^{\circ}$  entwässerte essigsaure Natron bis zu  $+130^{\circ}$  und lässt man es dann in dem Kolben, nachdem dessen Oeffnung mit einer Schale überlegt worden ist, erkalten, so erkennt man in der erkalteten Masse viele weisse undurchsichtige Blättchen; nimmt man dann die Schale von der Oeffnung weg und bringt es dadurch mit der Luft in Berührung, oder befeuchtet man es mit einigen Tropfen Wasser, so bindet es Wasser und schwellt dabei so auf, dass der Kolben zersprengt werden kann. Aehnlich verhält sich auch der bis zu  $+109^{\circ}$  erhitzte Alaun.

Das über  $+59^{\circ}$  erhitzte und bei Luftabschluss zu Blättchen erstarrte essigsaure Natron zeigt sich unter den Verhältnissen, bei welchen das gewöhnliche Salz efflorescirt, sehr zerfliesslich. Taucht man ein Glaskügelchen in geschmolzenes essigsaures Natron, so zerfliesst das beim Wiederherausziehen daran hängen gebliebene Salz an der Luft, giesst man aber das geschmolzene essigsaure Natron in eine Porcellanschale, so erstarrt es sofort zu einer krystallinischen Masse, die an der Luft nicht zerfliesst.

Krystallisirter Bleizucker und krystallisirtes phosphorsaures Natron zeigen ähnliche Verhältnisse.

#### Ammonium. Ammonium.

*Ammonium carbonicum.* Die Bereitung des kohlensauren Ammoniaks geschieht nach Bell (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1068) in englischen Fabriken durch Zersetzung von schwefelsaurem Ammoniak oder Salmiak, wie man diese Salze aus Gaswasser (Jahresb. für 1864 S. 150—151) seit einigen Jahren massenhaft erzielt, mit gewöhnlicher Kreide und Sublimation der Mischungen davon, also noch eben so, wie schon in früheren Zeiten, und hat Bell ganz ausführlich die Behandlungsweise und die dazu nöthigen Vorkehrungen beschrieben, worauf ich aber hier als einen rein technischen Gegenstand nur hinweisen kann.

Dagegen hat sich Kunheim in Berlin (Polyt. Centralblatt 1866, S. 619) in England eine Methode der Darstellung patentiren lassen, zufolge welcher er das kohlensaure Ammoniak aus Salmiak durch kohlensauren Baryt darstellt, wobei Chlorbarium zurückbleibt, welches als solches benutzt oder zur Bereitung von schwefelsaurem Baryt, dem sogenannten Barytweiss, verwendet wird. Offenbar ist diese Methode auf die von Wagner (Jahresber. für 1863 S. 105) gemachten Vorschläge gegründet.

*Ammonium aceticum.* Eben so vortheilhaft, wie der Bleizucker sich für die Bereitung von Kali aceticum herausgestellt hat, ist er es nach Hager (Pharm. Centralhalle VII, 226) auch für die Darstellung vom essigsauren Ammoniumoxyd. Auf 3 Theile Bleizucker wendet man hier 1 Theil kohlensaures Ammoniak an, oder

von dem letzteren  $1\frac{1}{3}$  Theil, wenn es schon pulverig zerfallen sein sollte, und operirt dann ganz so wie beim essigsauen Kali (S. 188) angegeben worden ist, nur mit dem Unterschiede, dass man die vom Bleiweiss abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit nicht mit Essigsäure übersättigt, sondern sie, wenn es nöthig befunden werden sollte, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und sie dann nach dem Filtriren verdunstet, wenn man sie als

*Liquor Ammonii acetici* benutzen will, bis zu dem von den Pharmacopoeen geforderten specif. Gewicht, und indem man, wenn sie dabei sauer werden sollte (Jahresb. für 1863) von Zeit zu Zeit ein wenig Ammoniakliquor zusetzt, von dem aber natürlich am Ende kein Ueberschuss bleiben darf.

#### Barium. Barium.

*Barytsalze.* Reuling (Zeitschrift für analytische Chemie V, 72) hat schon seit mehreren Jahren gefunden, dass die käuflichen *Barytsalze* gewöhnlich eine nicht unbeträchtliche Menge von Talkerde enthalten, was besonders bei analytischen Arbeiten zu beachten ist. Die Menge der Beimischung setzt gewiss keinen absichtlichen Zusatz voraus, sondern nur das Hineinkommen aus den angewandten Baryt-Mineralien, indem da, wo man künstlichen schwefelsauren Baryt dazu verwendet, diese Magnesia nicht darin vorkommt.

Zur Erkennung der Talkerde, welche Reuling nicht dabei bemerkt, dürfte es hinreichen, die Barytsalze mit Schwefelsäure zu zersetzen und das Filtrat vom schwefelsauren Baryt abzdunsten, wo dann schwefelsaure Talkerde zurückbleibt.

#### Calcium. Calcium.

*Calcaria phosphorica.* Die Bereitung dieses in neuerer Zeit allgemein als Arzneimittel angewendeten Kalksalzes aus weiss gebrannten Knochen (wie solches z. B. die Hannöversche Pharmacopoe vorschreibt) erklärt Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XV, 190) aus dem Grunde für unbrauchbar, weil dieses Material auch Magnesia, Eisenoxyd und Fluor enthalte, und dagegen nur die durch Fällung eines reinen Chlorcalciums mit phosphorsaurem Natron allein für zeitgemäss und zulässig. Da er es aber noch nicht als genügend bekannt hielt, dass ein solcher Niederschlag, unter verschiedenen Umständen hergestellt, eine ungleiche Zusammensetzung darbietet, so hat er ihn auf zweierlei Weise bereitet und analysirt:

Fällt man eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium mit dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron, so ist der gewaschene und getrocknete Niederschlag  $= \text{Ca}_2\text{P} + 5\text{H}$ . Derselbe bildet beim Entstehen amorphe und voluminöse Flocken, die sich dann bald sehr zusammenziehen und deutlich krystallinisch werden, aber nach kal-



tem Waschen und Trocknen ein lockeres, schneeweisses, glänzendes und fein krystallinisches Pulver liefern, welches beim Glühen sich nicht sichtbar verändert, wiewohl es dabei 4 Atome Wasser verliert. — Diese Verbindung ist kürzlich auch von Moore in dem Guano von der Insel Avis im caraischen Meere als Mineral gefunden und *Brushit* genannt worden.

Versetzt man dagegen entweder die Lösung von Chlorcalcium oder die des phosphorsauren Natrons angemessen mit Ammoniakliquor und dann die erstere mit der letzteren, so entspricht der gewaschene und getrocknete Niederschlag der Formel  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 5\text{H}$ . Derselbe ist beim Entstehen amorph und sehr voluminös, schrumpft nach dem schwierigen Waschen beim Trocknen zu mattweissen, eckigen, harten und spröden Stücken zusammen, die zerrieben ein rein weisses, mattes und auch unter einem Mikroskop ganz unkrystallinisch erscheinendes Pulver geben.

Für die Praxis versetzt man allemal die Menge der Lösung von Chlorcalcium, welche 2 Unzen Kalkhydrat ( $\text{CaH}$ ) entspricht, mit der Lösung von  $9\frac{2}{3}$  Unzen des krystallisirten, phosphorsauren Natrons, wenn man  $\text{Ca}_2\text{P}_2 + 5\text{H}$  darstellen will, aber die eine oder andere Lösung vorher erst noch mit 3 Unzen Ammoniakliquor, wenn man  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 5\text{H}$  hervorzubringen beabsichtigt.

Die Frage, welche von diesen beiden Verbindungen verabreicht werden soll, wenn „*Calcaria phosphorica*“ verordnet wird, überlässt Wittstein Aerzten zu entscheiden. Inzwischen sollte ich doch denken, dass darüber kein Zweifel mehr obwalte, und dass die Verbindung gewählt werden müsse, welche anfänglich zu den Erfolgen geführt hat, die in neuerer Zeit den Ruf dieses Mittels begründet haben, worüber im Jahresberichte für 1863 S. 108 ein Weiteres verhandelt worden ist, und dürften sich Aerzte auch nur in diesem Sinne darüber auszusprechen in der Lage sein.

Uebrigens ist die Zusammensetzung der beiden von Wittstein untersuchten Präparate auch schon von Ludwig in dessen Bearbeitung von C. L. Marquart's Lehrbuch der Pharmacie II, 622, völlig eben so dargestellt worden.

*Oxysulfuretum calcium.* Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften eines *Calciumoxysulfurets* haben bekanntlich für die Bereitung der künstlichen Soda (Jahresb. für 1847 S. 140) eine sehr wichtige Bedeutung, sowohl in practischer als auch in theoretischer Beziehung, und da die Verhältnisse, in welchen sich  $\text{CaS}$  und  $\text{CaO}$  mit einander verbinden können, und die Eigenschaften der davon existirenden Verbindungen nur erst ganz unsicher bekannt geworden waren, so hat Hoffmann (Compt. rend. LXII, 291) darüber Versuche angestellt, woraus folgt, dass nur die Verbindung von  $\text{Ca} + 2\text{CaS}$  existirt, welche in Wasser unlöslich ist. Dieselbe entsteht aus einer Mischung von  $2\text{CaS}$  und  $1\text{CaO}$  nicht eher, als bis man sie stark glüht. Glüht man ferner eine Mischung von  $2\text{CaS}$  und  $2\text{CaO}$ , so entsteht ebenfalls nur dieselbe Verbindung,

indem 1 Atom Kalk frei beigemenget bleibt. Es existirt also auch keine Verbindung zu gleichen Atomen =  $\text{CaS} + \text{CaO}$ . Ob aber nicht doch auch noch die von Unger für die Theorie der Soda-bildung angenommene Verbindung =  $\text{CaO} + 3\text{CaS}$  existirt, kann aus Hoffmann's Versuchen nicht gefolgert werden.

### Magnesium. Magnesium.

*Magnesia usta.* Durch angemessenes scharfes Glühen von Chlormagnesium oder von salpetersaurer Talkerde kann man bekanntlich reine *Talkerde* darstellen, aus dem ersteren durch Auswechselung des Chlors gegen Sauerstoff und aus der letzteren durch Verlust der Salpetersäure. Deville (Compt. rend. LXI, 975) hat nun gezeigt, dass die dichten Stücke, in Gestalt welcher man auf jene Weise die Talkerde erhält, in Wasser gelegt so hart werden, dass sie Marmor ritzen und sowohl das specif. Gewicht als auch die Festigkeit desselben besitzen. Dünne Stücke davon sind dann ungefähr so durchscheinend, wie Alabaster, und im Innern der grösseren Stücke können sich auch krystallisirte Drusen finden. Die Ursache dieser Erhärtung besteht darin, dass die Talkerde 1 Atom Wasser bindet und sich damit in  $\text{MgH}$  verwandelt, welches an der Luft nur sehr langsam etwas Kohlensäure bindet.

Mit dieser Talkerde kann man auch in ähnlicher Art, wie mit entwässertem Gyps (Gypsmörtel oder Plâtre) Abdrücke von Münzen und Figuren herstellen, welche ganz so wie von Marmor aussehen.

Werden aber die beiden erwähnten Talkerdesalze nach ihrer Verwandlung in Talkerde noch weiter bis zum Weissglühen erhitzt, so hat das Product seine hydraulischen Eigenschaften verloren (vergl. Jahresb. für 1845 S. 119).

*Magnesia sulphurica.* Ueber eine vortheilhafte Gewinnung der schwefelsauren Talkerde als Nebenproduct bei der Fabrikation künstlicher Mineralwasser, bei welcher man bekanntlich die Kohlensäure aus Magnesit mit Schwefelsäure entwickelt und jenes Salz also in der rückständigen Flüssigkeit sehr massenhaft bekommt, hat Mirus (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 193) seine Erfahrungen mitgetheilt und hebe ich hier daraus das Folgende hervor:

Zunächst ist es wichtig, dass der Magnesit in der Menge angewandt werde, dass derselbe auch zuletzt im Ueberschuss bleibt, und dass man dann die Lösung der entstandenen schwefelsauren Talkerde zweckmässig mit Wasser verdünnt und mit diesem Ueberschuss erhitzt, bis nicht allein alle Kohlensäure daraus ausgetrieben worden, sondern dieselbe auch nicht mehr sauer reagirt. Etwas hierauf abfiltrirte Lauge wird nun auf Eisen, Mangan, Blei und andere möglicherweise vorhandene Metalle geprüft und im Fall ihrer Gegenwart davon befreit. Eisen ist, selbst wenn man Frankenstein's Magnesit angewandt hatte, immer nur in geringer Menge darin zugegen, und man kann es leicht aus der ganzen unfiltrirten Lauge durch Vermischen und Digeriren derselben mit etwas Kalk-

hydrat daraus niederschlagen. Hatte die Prüfung einen Gehalt an Blei ergeben, den Mirus weder von dem Magnesit noch von den zur Entwicklung der Kohlensäure benutzten Gefässen von Blei, sondern aus der Schwefelsäure, namentlich wenn man den letzten Rest derselben mit seinem Bodensatz anwendet, herleitet und daher ganz vermieden werden könnte, so scheidet man dasselbe aus der auch jetzt noch nicht durch Absetzen oder Filtriren geklärten Lauge durch Digeriren derselben mit etwas hinzugefügtem (durch Glühen von Gyps mit Kohle bereiteten) Schwefelcalcium ab. — Es ist wohl möglich, dass durch das Kalkhydrat nicht allein Eisen sondern auch das Mangan ausgeschieden werden, aber sollte es sich für eine leichtere und vollständigere Abscheidung derselben nicht empfehlen, wenn man (Jahresb. für 1864 S. 154) vor dem Zusatz des Kalkhydrats etwas Chlor von der Lauge absorbiren liesse? und sollte es sich ferner nicht empfehlen, da möglicherweise das Schwefelcalcium eben so, wie Schwefelammonium, einen Gehalt an unterschwefligsaurem Salz (Jahresb. für 1863 S. 110) in das Bittersalz bringen könnte, das Blei durch gewaschenen Schwefelwasserstoff abzuscheiden?

Die nach seiner Angabe zur Reinigung behandelte Salzlauge bringt Mirus, um alles Filtriren zu umgehen und um ein Auskrystallisiren zu verhindern, nun zweckmässig verdünnt und in einem möglichst warmen (im Winter daher etwas geheizten) Zimmer in cylindrische Fässer mit mehreren seitlichen Abzapfelöchern übereinander und lässt sie sich darin ruhig absetzen und klären.

Der darin erfolgende Absatz betrifft, wie leicht einzusehen, ein Gemisch von Gyps, kohlensaurem Kalk, Kalkhydrat, Sand, Thon, Eisenoxyd, grau oder schwarz färbenden Schwefelmetallen etc. — Die Lauge, welche dann nach ihrer Klärung davon abfließen und aus dem letzten Satz auf einem leinenen Seihetuch abtropfen gelassen wird, besitzt, wenn man sie nicht unnöthig, sondern zweckmässigerweise nur gerade bis zur Verhinderung des Krystallisirens verdünnt hat, durchschnittlich ein spec. Gewicht von 1,26 bis 1,27 bei  $+ 17^{\circ},5$ , und sie enthält dabei ungefähr 22 Procent krystallisirtes Bittersalz =  $MgS + 7H$ .

Die klare Lauge wird dann eingekocht, wobei sie bei  $+ 101^{\circ}$  zu sieden anfängt und einen immer höheren Siedepunkt annimmt, bis sie bei  $+ 104^{\circ}$  oder noch später eine Concentration erreicht hat, dass ein herausgenommener Tropfen davon zu einer festen und keine Lauge absondernden Salzmasse erstarrt; gerade dann bringt man sie in einen mehr flachen als hohen Bottich und rührt sie darin, so lange sie noch heiss ist, hin und wieder einmal und, wenn sie so weit erkaltet ist, dass sie zu krystallisiren anfängt, häufiger um. Nach dem Erkalten bis zur gewöhnlichen Lufttemperatur ist dann die Hauptmasse von Bittersalz daraus angeschossen, und man lässt nun die Mutterlauge, damit sich aus ihr keine grössere Krystalle erzeugen, von dem Krystallbrei abfliessen oder abschöpfen, um sie weiter zu verdunsten und noch einmal so einen Krystallbrei daraus zu erzielen, aber von diesem giesst man dann

die Mutterlauge weg, weil sie nicht noch einmal ein weisses Salz giebt. Um das Abtropfen des Salzbrei's auf Filtren oder in Zuckerhutformen etc. einfacher zu umgehen, stellt man den Kübel geneigt und schiebt den Salzbrei an die erhöhte Seite, so dass die daraus herversickernde Mutterlauge in die niedrige und von Salz entblösste Ecke des Kübels gelangen kann, sich hier ansammelt und immer weggenommen wird.

Die abgetropfte Salzmasse wird nun endlich nicht zu dick ausgebreitet auf Hürden in einem besonderen Trockenraum oder auf einem Boden dem Trocknen überlassen und dabei zweckmässig zuweilen einmal umgewendet. Das Trocknen erfolgt dann ziemlich rasch. Gewöhnlich erhält man das krystallisirte Salz nicht gleichförmig, und will man es so beschaffen haben, worauf man im Handel sieht, so muss man es durch ein dazu passendes Sieb schlagen, die groben darauf zurückbleibenden Krystalle angemessen zerkleinern, nachtrocknen und der übrigen Masse zufügen.

Wichtig ist es, sowohl die Laugen als auch das Salz stets gegen Staub und Schmutz zu schützen, und das Bittersalz aus der Struve'schen Mineralwasserfabrik verdankt gerade dieser Sorgfalt und den angeführten Regeln für die Gewinnung seine blendend weisse Farbe.

*Magnesia citrica.* Das Streben der französischen Pharmaceuten, beliebte Arzneimittel in angeblich zweckmässigere Formen zu bringen und diese dann als neue Specialitäten öffentlich feilzubieten, dauert auch bei der citronensauren *Magnesia* fort (Jahresbericht für 1865 S. 113), indem jetzt wieder ein gewisser Menier eine lösliche citronensaure *Magnesia* unter dem Namen „Citrates de Magnésie soluble“ annouciert und zum Ankauf ausgebaut hat, welche von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 262)

*Magnesia citrica solubilis* genannt, beschrieben und chemisch analysirt worden ist.

Dieses Salz bildet krystallinische und durchscheinende Stücke, welche sich allerdings leicht und klar in Wasser lösen zu einer Flüssigkeit, welche sauer reagirt und beim Aufbewahren sich nicht trübt, die aber bei der Analyse von Hager die *Magnesia*, Citronensäure und Wasser in den Verhältnissen herausstellten, dass sie der Formel  $2\text{Mg} + 3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4 + 8\text{H}$  entsprechen, also ein saures Salz betreffen, dessen leichte Löslichkeit im Wasser und Beharren in der klaren Flüssigkeit nach dem, was ich schon oft wiederholt und namentlich in dem oben citirten Jahresberichte über citronensaure *Magnesia* angeführt habe, weder etwas Geheimnissvolles noch Unerklärbares involvirt.

Nach Hager wird dieses Salz erhalten, wenn man 5 Theile krystallisirte Citronensäure in 10 Theilen reinem Wasser löst, dann unter Umrühren ein Gemisch von 1 Theil *Magnesia usta* (oder eine entsprechende Menge von der gewöhnlichen *Magnesia carbonica*) und 1 Theil Wasser dazu setzt, und die Masse nun unter Umrühren bis zur Salzhaut verdunstet, worauf sie in der Ruhe ganz das

Ansehen und das Verhalten des Menier'schen Salzes annimmt, d. h. zum Theil krystallisirt und zum Theil krystallinisch erstarrt. Wasser löst davon zuerst den krystallinisch erstarrten Theil und gleich darauf die denselben überdeckenden Krystallkrusten.

Wesentlich ist es, keine Spur Magnesia mehr als oben angegeben, anzuwenden, weil sie sonst entsprechend neutrales Salz hervorbringen und dieses die ganze Salzmasse zur Verwandlung in das schwerlösliche und daher sich abscheidende neutrale Salz disponiren würde, was auch bei richtigen Verhältnissen von Magnesia und Citronensäure durch ein öfteres Erkaltenlassen und Wiedererhitzen der Masse beim Verdunsten der Fall zu seyn scheint. Wesentlich scheint es endlich zu seyn, dass man ausser den richtigen Mengen von Magnesia und Citronensäure auch nicht mehr Wasser, als angegeben, hinzufügt, und dass man die ganze Mischung sogleich und ohne Unterbrechung bis zu einer Salzhaut abdunstet, und findet Hager nur in der Routine, welche so die Herstellung des Salzes bedarf, eine Veranlassung, das Salz eine neue Specialität zu nennen.

Ob nun dieses saure Salz zweckmässiger ist, als das von uns bisher immer verstandene neutrale, müssen Aerzte erforschen und entscheiden.

#### Aluminium. Aluminium.

*Argilla pura.* Die Ursache, warum das *Thonerdehydrat* ungleich beschaffen auftritt, je nachdem man dasselbe aus einer Lösung von Thonerde in Kali durch Salmiak oder aus der Lösung von Alaun in Wasser durch Kali- oder Natronlauge gefällt hat, ist von Löwe (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 469) untersucht worden.

Er fand das durch Salmiak niedergeschlagene milchweiss, dichter, weniger durchscheinend und leichter mit heissem Wasser auswaschbar, wie das aus Alaun durch Kali gefällte. Hatte er es aus einer durch Asbest filtrirten Lösung des Alauns in warmer Kalilauge oder Natronlauge durch Salmiak gefällt, hierauf mit der Flüssigkeit noch 20 Minuten lang nahezu bei  $+ 100^{\circ}$  erhalten, dann abfiltrirt, gewaschen und bei  $+ 100^{\circ}$  getrocknet, so war es  $= \text{AlH}^2$  und eben so in Säuren löslich und entfärbend wirkend, wie das durch Kalilauge direct aus Alaun gefällte Hydrat, welches bekanntlich  $= \text{AlH}^3$  und dadurch von jenem verschieden ist.

In dem aus dem Salmiak frei werdenden Ammoniak soll keine Thonerde aufgelöst bleiben. (Vgl. jedoch: Jahresb. für 1863 S. 112.)

Dass jenes Hydrat nur  $\text{AlH}^2$  und nicht  $= \text{AlH}^3$  betrifft, ist offenbar durch die Bereitung in der Wärme begründet. (Vergl. Jahresb. für 1854 S. 103; für 1857 S. 105; für 1861 S. 125). Aus den darin mitgetheilten Versuchen folgt ferner noch, dass man durch Kali- oder Natronlauge aus einer Lösung von Alaun kein Thonerdehydrat erzielen kann, welches frei ist von Kali oder Natron und von basisch schwefelsaurer Thonerde, wohl aber durch

Fällen von Chloraluminium mit Ammoniakliquor, oder durch Fällen einer Lösung von Alaun in Kalilauge mit Salmiak, und dass, wenn man in der Kälte fällt, kalt auswäscht und ohne Wärme trocknet, das Product =  $\text{AlH}^3$  ist; dass man aber dasselbe durch Operiren in der Wärme für die medicinische Verwendung in  $\text{AlH}^2$  verwandelt, um es bequemer abfiltriren und auswaschen zu können, scheint mir nicht zulässig.

Endlich so erinnere ich daran, dass Crum (Jahresb. für 1855 S. 94) ein auch in Wasser lösliches Thonerdehydrat =  $\text{AlH}^2$  hervorgebracht haben will.

*Argilla sulphurica.* Von der in neuerer Zeit in Fabriken erzeugten und zu technischen Zwecken dienenden *schwefelsauren Thonerde* in Tafelform hat Fleck (Journ. für pract. Chemie XCIX, 243) drei Proben analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	(a)	(b)	(c)
Schwefelsaure Thonerde	47,35	50,80	51,63
Schwefelsaures Natron	4,35	1,24	0,77
Freie Schwefelsäure	0,73	0,27	
Wasser	47,37	47,47	46,94

Zieht man davon das schwefelsaure Natron und die freie Schwefelsäure ab, so entsprechen sie den Formeln

$$a = \text{AlS}^3 + 19\text{H}$$

$$b = \text{AlS}^3 + 18\text{H}$$

$$c = \text{AlS}^3 + 17\text{H}$$

Dieses in netten, blendend weissen, alabasterartig durchscheinenden und harten länglich quadratischen Platten vorkommende Fabrik-Product kann auch pharmaceutische Anwendung finden, z. B. zur Bereitung einer reinen Schwefelsäure (Jahresb. für 1858 S. 93), zur Selbstbereitung von Kali-Alaun etc. Die Bereitung desselben geschieht in den Fabriken aus sogenannter

*Kryolith-Thonerde*, welche eine Mischung von Thonerdehydrat =  $\text{AlH}^3$  mit 1,48 bis 2,18 Procent kohlensaurem Natron ist, durch Auflösen mit Schwefelsäure und Verdunsten der geklärten Lösung bis zu dem Grade, dass das Liquidum in Formen gegossen zu Massen von der erwähnten Beschaffenheit erstarrt. Daraus erklärt sich leicht der Gehalt an Glaubersalz und geringen Mengen von überschüssiger Schwefelsäure.

*Alumen crudum.* Die mit dem *Kalialaun* schon früher von Hertwig und Gerhardt gemachten Versuche und die darauf gegründeten, in die Lehrbücher der Chemie und Pharmacie aufgenommenen Angaben über die Temperaturen, bei denen derselbe der Reihe nach eine gewisse Anzahl von seinen 24 Wasseratomen (= 45,51 Proc.) bis zur völligen Entwässerung verlieren sollte, sind von Kraut (Annal. der Chemie und Pharmac. Suppl. IV, 126) als unrichtig befunden und erklärt worden. Inzwischen scheint dabei

doch wohl die Art berücksichtigt werden zu müssen, in welcher die Entwässerungs-Versuche ausgeführt werden.

Kraut erhitzte reinen Kalialaun im Wasserbade, wobei er schmolz und erst nach 16stündiger Erhitzung 25,92 Procent Wasser verloren hatte, und als er ihn darauf zerrieben in einem Liebig'schen Trockenrohre im Wasserbade weiter erhitzte, während trockne Luft durch das Rohr geleitet wurde, war der Alaun nach 120 Stunden ganz wasserfrei geworden. Daraus folgt also, dass der Alaun unter diesen Umständen bei  $+100^{\circ}$  alle 24 Wasseratome abgeben kann, ohne dabei zuletzt auch Schwefelsäure zu verlieren, indem er sich darauf noch völlig in Wasser wieder auflöste.

Als aber Kraut den Kalialaun im Paraffinbade einer von  $80$  bis  $150^{\circ}$  steigenden Hitze aussetzte, hatte derselbe schon nach 35 Minuten 36,17 Procent (ein wenig mehr als 19 Atome) und darauf nach 2stündigem Erhitzen auf  $+185^{\circ}$  weitere 7,83 Procent Wasser verloren, so dass er jetzt nur noch 1,5 Procent Wasser enthielt, welche erst durch noch  $2\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen bei  $+185^{\circ}$  daraus weggingen. Ob der nun so erzielte wasserfreie Alaun mit den letzten Wasserresten nicht auch, wie man angibt, etwas Schwefelsäure verloren hatte und daher beim Wiederauflösen in Wasser basisch-schwefelsaure Thonerde in entsprechender Menge zurückliess, scheint Kraut nicht geprüft zu haben.

Diese letzteren Resultate stimmen ziemlich gut mit denen von Hertwig in so weit überein, dass nur die letzten Wasserreste zum Austreiben keine  $+280^{\circ}$  erreichende Hitze bedürfen, sondern dass es dazu nur darauf ankommt, wie lange man die Erhitzung bis zu  $+185^{\circ}$  unterhält. Während ferner Hertwig gefunden haben wollte, dass der Alaun bei  $+100^{\circ}$  gerade 10, darauf bis zu  $+120^{\circ}$  wieder 9, bis zu  $+180^{\circ}$  nochmals 4 und endlich bis zu  $+200^{\circ}$  noch 1 Atom Wasser verliere, dass der Alaun also bestimmte Verbindungsstufen mit 24, 14, 5, 2 und 1 Atom Wasser bilden könne, welches letztere erst bei  $+280^{\circ}$  daraus zu entfernen sei, glaubt Kraut nach seinen Beobachtungen bei den Versuchen im Wasserbade die Existenz solcher bestimmten Proportionen in Abrede stellen zu können und nur eine bestimmte Grenze des Verlusts an Wasser annehmen zu müssen, wenn man den Alaun unter einer Glasglocke neben Vitriolöl bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, wobei er schliesslich nach 180 Tagen (als Grenze) 18 Atome, oder gerade so viel Wasser verloren hatte, wie er dieses nach Graham durch Erhitzen bis zu  $+61^{\circ}$  thun soll. Nach erreichter Grenze enthält der Alaun dann mithin noch 6 Atome Wasser.

Offenbar hat Hertwig seine Bestimmungen unter ähnlichen Umständen wie Kraut seine letzteren Versuche gemacht, und sind es die dabei erhaltenen und von denen beim Erhitzen im Wasserbade und Luftströme bei  $+100^{\circ}$  in interessanter Art abweichenden Resultate, welche in pharmaceutischer Beziehung wegen der Bereitung von

*Alumen ustum* ein besonderes Interesse haben, weil jene Umstände den Vorschriften der Pharmacopöen dazu ganz entsprechen, indem man nach denselben den Alaun in einem unglasirten, irdenen Gefässe oder Tiegel bei mässigem Feuer erhitzen soll, gerade bis er sich in eine weisse, trockne, lockere und poröse Masse verwandelt hat, und er sich dann zwar langsam aber noch völlig in Wasser auflöst. Nach den jetzt vorliegenden Thatsachen dürfte ein so sorgfältig hergestellter gebrannter Alaun wohl noch nicht, wie neuere Pharmacopöen aussprechen, als wasserfreier Alaun zu betrachten sein, sondern als ein Alaun, dessen Wassergehalt im Allgemeinen 5 Atomen entspricht, wenn auch vielleicht niemals genau, indem dieses alles von der Stärke und Dauer des Erhitzens, so wie von anderen äusseren Verhältnissen abhängt, welche wohl nicht immer mit gleicher Sorgfalt dabei berücksichtigt werden.

Watts (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 124) hat ferner 5 verschiedene Proben des *gebrannten Alauns* aus englischen Officinen untersucht und gefunden, dass sie alle aus entweder reinem oder ungleich viel schwefelsaures Kali enthaltenden Ammoniak-Alaun bereitet worden waren, und dass daraus in Folge einer leicht erklärlichen ungleich starken und anhaltenden sorglosen Erhitzung bald mehr bald weniger Wasser und schwefelsaures Ammoniak ausgetrieben worden waren. Eine Probe war selbst nur eine kaum etwas lösliche basische schwefelsaure Thonerde mit 38,92 Procent Wasser, aber frei von Kali und von Ammoniak. Die 4 übrigen enthielten allerdings schwefelsaures Kali neben 6,29 bis 14,07 Procent schwefelsaurem Ammoniak (dessen Gehalt im blossen Ammoniak-Alaun 14,56 Proc. beträgt), und 16,35 bis 45,51 Proc. Wasser. Eine Probe löste sich leicht und vollständig in Wasser, eine andere fast gar nicht, eine dritte nur theilweise.

Um nun zu erfahren, wie viel schwefelsaures Ammoniak der reine Ammoniak-Alaun bei einer ganz sorgfältigen Entwässerung verliert, behandelte er ihn in einem Oelbade zur gleichförmigen Erhitzung unter stetem Umrühren, bis er nicht mehr an Gewicht verlor und er 47,5 Proc. Wasser (dessen theoretische Menge = 47,66 Proc. beträgt) abgegeben hatte, und dann fand er, dass er von seinem richtigen Gehalt an schwefelsaurem Ammoniak 1,87 Procent verloren hatte.

Watts hat sich ferner überzeugt, dass der gebrannte Alaun sehr hygroscopisch ist und allmähig immer mehr, wie solches auch schon längst bekannt ist, Wasser anzieht, in Folge dessen man ihn durch Verschluss dagegen schützen muss, und der Wassergehalt, den man in einem schlecht verwahrten Präparat findet, auch theilweise wieder angezogen worden seyn kann, wie solches Watt auch bei den von ihm untersuchten 5 Proben annimmt.

Ferner ist es bekanntlich eine Zeitfrage, ob man für medicinische Zwecke den Ammoniak-Alaun unbedenklich anstatt des von Alters her gebräuchlichen Kali-Alauns anwenden könne. In England ist der Kali-Alaun nun schon so selten geworden, dass Watts, als er einen solchen haben wollte, zur Selbstbereitung gezwungen



war, und die Ursache davon ist in den vorhergehenden Jahresberichten öfter besprochen worden. Wenn aber Watts der Ansicht ist, dass nur noch der römische Alaun als Kali-Alaun zu haben sey, so ist das in England wohl möglich, aber in Deutschland wird Kali-Alaun in besonderen Fabriken fortwährend so reichlich bereitet, dass er für medicinische Zwecke mehr als hinreicht, und wenn daher Watts die Anwendung des Ammoniaks-Alauns zu billigen scheint, so sehe ich dafür, auch wenn man den Kali-Alaun dazu selbst herstellen sollte, keinen Grund ein, denn eben so gut könnte man auch Tartarus ammoniatus anstatt Tartarus natronatus gebrauchen.

Die Ursache, warum man den gebrannten Alaun in Wunden anwende, sucht Watts, wie es scheint, nur allein in dem Umstande, dass die scharfkantigen Splitterchen des zerriebenen krystallisirten Alauns einen nachtheiligen Reiz hervorbringen würden. Sollte aber die Wasser bindende Kraft des gebrannten Alauns nicht auch dadurch, dass er den wuchernden Massen in Wunden das Wasser entzieht und darin so eine Contraction bewirkt, nicht auch einen Antheil an der Wirkung haben? Wenn es dagegen Watts für ungereimt erklärt, den gebrannten Alaun zu flüssigen Arzneiformen lösen und anwenden zu lassen, so wird ihm darin wohl Jeder beistimmen.

Endlich so findet Watts die Vorschrift in der Pharmacopoe der vereinigten Staaten (Englands?) sehr zweckmässig, nach welcher man den Alaun bei der Entwässerung nicht höher als bis zu  $+ 450^{\circ}$  F. erhitzen soll, indem bis zu dieser Temperatur nur Wasser weggeht, aber weder schwefelsaures Ammoniak noch Schwefelsäure von der Thonerde. Der Kalialaun verliert bis zu dieser Temperatur nur so viel Krystallwasser, dass er davon noch 4 Procent zurückbehält, also ganz und gar in Wasser löslich bleibt, von welcher Eigenschaft ja seine Wirksamkeit allein abhängt.

*Argilla acetica* =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Bei der Bereitung der officinell gewordenen *essigsauren Thonerde* hat Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 383) die Erfahrung gemacht, dass die Lösung derselben beim Verdunsten alle Essigsäure verliert, und hält er es daher für geboten, dass man davon nur eine Lösung vom bestimmten Gehalt unter dem Namen

*Liquor Argillae aceticae* zum medicinischen Gebrauch einführe und diesen Liquor auf folgende Weise herstelle:

Man löst 24 Theile essigsauren Baryt in 126 Theilen reinem Wasser, versetzt diese Lösung so lange mit einer Lösung von 28 Theilen schwefelsaurer Thonerde (nicht Alaun) in 84 Theilen reinem Wasser, bis gerade keine Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt mehr stattfindet (um weder unzersetzten essigsauren Baryt noch schwefelsaure Thonerde in der Flüssigkeit zu behalten), erwärmt, lässt den schwefelsauren Baryt absetzen, filtrirt, wäscht den schwefelsauren Baryt mit Wasser nach und verdunstet bis zu 120 Theilen.

Der so erhaltene Liquor hat 1,057 spec. Gewicht und enthält 10 Procent essigsäure Thonerde im wasserfreien Zustande genommen =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Derselbe darf sich weder durch essigsäuren Baryt noch durch schwefelsäure Thonerde trüben, aber auch durch Gerbsäure etc. keinen Gehalt an Eisen verrathen.

#### Ferrum. Eisen.

*Ferrum metallicum.* Verschiedene Proben von *Eisen* sind von Weiske (Journal für pract. Chemie XCVIII, 479) auf einen Gehalt an Cobalt und Nickel untersucht worden, die sich auch darin vorfinden, und folgert er daher aus seinen Resultaten, dass diese beiden Metalle noch in vielen anderen, wenn nicht in allen Eisensorten vorkommen dürften. Den Gehalt davon fand er variirend, jedoch im Durchschnitt zu 7 Grammen in 100 Pfund Eisen = 0,014 Procent. Am grössten fand er ihn in den sächsischen Eisensorten, am geringsten in englischen Klavierdraht.

*Ferrum limatum.* Eine *Eisenfeile*, welche Jandausch (Zeitschrift des Oesterr. Apothekervereins IV, 127) aus einer Droguehandlung bezogen hatte, liess beim Ausziehen mit dem Magnete verschiedene fremde Körper zurück und unter denselben kupferröthliche Partikelchen, welche sich bei einer damit vorgenommenen Prüfung als natürlicher Kupfernickel (Arsenik-Nickel =  $\text{Ni}_2\text{As}$ ) zu erkennen gaben. Auf eine darüber gemachte Vorstellung entschuldigte sich der Lieferant damit, dass von seinem Lager irrthümlich eine für Feuerwerker bestimmte Eisenfeile verabfolgt worden sei.

*Chloretum ferrosus.* Für die Bereitung von *Eisenchlorür* =  $\text{FeCl}$  im wasserfreien und schön krystallinischen Zustande empfiehlt Wöhler (Annal. der Chemie und Pharmac. Suppl. IV, 255), das sublimirte Eisenchlorid =  $\text{FeCl}_3$  durch Erhitzen in einem Strom von *getrocknetem* Wasserstoffgas zu reduciren, welches, wie leicht einzusehen, daraus  $\frac{1}{3}$  des Chlors wegnimmt und damit als Salzsäuregas fortgeht, während 2 Atome Eisenchlorür zurückbleiben. Man erhitzt das Eisenchlorid in einem langen Glasrohr, gerade bis zu dem Punkte, wobei es sich zu sublimiren anfängt, so dass das dann durchgehende Wasserstoffgas sich mit dem Dampf des Chlors mischt und in dieser Mischung die Reduction geschieht. Das entstehende Chlorür verdichtet sich darauf zu glänzenden farblosen Krystallblättchen.

Wie schön und interessant diese Herstellung auch bei kleinen Mengen sein mag, so wird sie um so umständlicher und unpractischer gefunden werden, je grössere Quantitäten man nach ihr bereiten will.

*Ferrum sulphuricum.* Gerlach (Polytech. Centralblatt 1866 S. 1084) hat eine Tabelle bearbeitet, woraus man den Procent-Gehalt an krystallisirtem *schwefelsaurem Eisenoxydul* =  $\text{FeS} + 7\text{H}$  in einer Lösung desselben in Wasser erfahren kann, wenn man das specif. Gewicht derselben bei  $+ 15^\circ$  kennt oder bestimmt:

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,005	1	1,082	15	1,161	28
1,011	2	1,088	16	1,168	29
1,016	3	1,094	17	1,174	30
1,021	4	1,100	18	1,180	31
1,027	5	1,106	19	1,187	32
1,032	6	1,112	20	1,193	33
1,037	7	1,118	21	1,200	34
1,043	8	1,125	22	1,206	35
1,048	9	1,131	23	1,213	36
1,054	10	1,137	24	1,219	37
1,059	11	1,143	25	1,226	38
1,065	12	1,149	26	1,232	39
1,071	13	1,155	27	1,239	40.
1,077	14				

Um der bekannten Verwandlung des krystallisirten schwefelsauren Eisenoxyduls =  $\text{FeS} + 7\text{H}$  unter Verlust an Wasser durch Sauerstoff in basisch-schwefelsaures Eisenoxyd vorzubeugen, rath Pavesi (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. I, 363), dasselbe (auf ähnliche Weise, wie kohlenensaures Eisenoxydul in Zucker) in Gummi arabicum einzuschliessen.

Zu diesem Endzweck soll man gleiche Gewichtstheile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und pulverisirtes Gummi arabicum zusammen in der gerade dazu nöthigen Menge von reinem Wasser lösen, die Lösung auf einem Wasserbade bis zu einem dicken Liquidum verdunsten und dieses in dünnen Schichten auf Glasplatten ausgebreitet austrocknen lassen. Der Rückstand, welchen Pavesi

*Sulphas ferrosus gummosus* nennt, und den man in trocknen Gläsern gut verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahren soll, bildet dann sich leicht von dem Glase ablösende, hellgrüne und durchscheinende Schuppen, welche nicht unangenehm herbe schmecken, sich nicht in Alkohol und Aether lösen, aber mit kaltem Wasser eine klare und farblose Lösung geben, welche in Berührung mit der Luft langsam gelb wird und darauf ein röthliches Pulver von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd absetzt.

Dieser Vorschlag kann vielleicht practisch brauchbar seyn, aber bevor man ihn einführen kann, dürfte doch erst noch ermittelt werden müssen, wie viel Krystallwasser das eingeschlossene Salz noch besitzt, indem dessen Gehalt wahrscheinlich weniger als 7 Atome beträgt, und man also nicht gerade doppelt so viel davon dispensiren darf, als von dem gewöhnlichen Salz.

Die Veränderungen, welche das *schwefelsaure Eisenoxydul* =  $\text{FeS} + 7\text{H}$  so leicht erfährt, wenn die Lösung desselben mit der Luft im Verkehr ist, und welche bekanntlich darin bestehen, dass die anfangs fast farblose oder grüne Lösung des Salzes eine gelbe, dann immer dunklere und zuletzt braunrothe Farbe bekommt, während sich ein ocherartiger und mit jener Färbung ziemlich glei-

chen Schritt haltender braungelber bis rothbrauner Absatz erzeugt, sind von Muck (Journ. für pract. Chemie XCIX, 103) aufs Neue chemisch erforscht worden.

Thatsächlich ist dabei schon lange erkannt worden, dass allemal 2 Atome Eisenoxydul 1 Atom Sauerstoff aufnehmen und damit 1 Atom Eisenoxyd =  $\text{Fe}$  hervorbringen, welches, in so fern dazu 2 Atome Oxydulsalz verbraucht wurden, und es daher nur 2 Atome Schwefelsäure vorfindet, eigentlich seiner ganzen entstehenden Quantität nach damit in Verbindung treten und in Gestalt des unlöslichen basischen Salzes =  $\text{FeS}^2$  niederfallen und den Absatz bilden sollte. Allein die rothe Farbe der Flüssigkeit setzte offenbar voraus, dass sich auch neutrales lösliches  $\text{FeS}^3$  bilden und dafür durch Umgruppierung der beiden Bestandtheile in  $\text{FeS}^2$  ein noch basischeres Salz als Absatz erzeugen müsse, dessen Zusammensetzung natürlich nur durch Analyse des Absatzes zur Entscheidung gebracht werden konnte, und solche Analysen desselben besaßen wir nun bisher 1) von Gmelin, welcher den Absatz nach der Formel  $\text{FeS}$  zusammengesetzt fand, in Folge dessen derselbe annahm, dass sich 10 Atome  $\text{FeS}$  mit 5 Atomen Sauerstoff in  $2\text{FeS}$  und in  $3\text{FeS}^3$  verwandelten; 2) von Berzelius, der den Absatz ebenfalls als  $\text{FeS}$  erkannte und daher annahm, dass 4 Atome  $\text{FeS}$  mit 2 Atomen Sauerstoff 1 Atom  $\text{FeS}$  und 1 Atom  $\text{FeS}^3$  hervorbrächten, und 3) von Wittstein (Jahresb. für 1848 S. 96), welcher den Absatz =  $\text{Fe}^2\text{S}^3$  fand und daher annahm, dass sich 6 Atome  $\text{FeS}$  mit 3 Atomen Sauerstoff in  $\text{Fe}^2\text{S}^3$  und in  $\text{FeS}^3$  verwandelten.

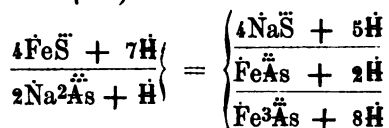
In den beiden ersten Fällen würde also das wahrscheinlich immer direct entstehende  $\text{FeS}^2$  die Hälfte und in dem letzteren Falle nur  $\frac{1}{4}$  seiner Schwefelsäure zur Bildung des in Wasser löslichen  $\text{FeS}^3$  an eine entsprechende Menge von dem  $\text{FeS}^2$  abtreten.

Muck hat nun durch eine Reihe von Analysen nicht bloss des Absatzes sondern auch der rothen Flüssigkeit gefunden, dass die Producte in der Lösung und in dem Absatze für jeden Monat so verschieden sind, um keine einfache Erklärung dafür aufstellen zu können; dass die Flüssigkeit immer zuerst einen Gehalt von  $\text{FeS}^2$  bekommt und dadurch ungleich intensiver roth gefärbt wird, als durch den späteren Gehalt von  $\text{FeS}^3$ ; dass sich das  $\text{FeS}^2$  beim Verdünnen mit Wasser umsetzt in  $\text{FeS}^3$  und in ein sich ocherfarbig ausscheidendes basisches Salz, und dass der Absatz anfänglich immer  $\text{FeS}$  betrifft und später wohl an Schwefelsäure reicher wird, aber niemals bis zu  $\text{Fe}^2\text{S}^3$ , wie Wittstein gefunden haben wollte: kurz die Producte der Oxydation des Eisenoxyduls im Eisenvitriol

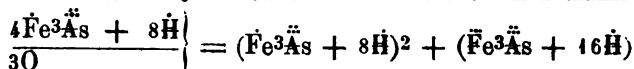
sind im Verlaufe derselben sowohl in der Flüssigkeit als auch in dem Absatze fortwährend mehr oder weniger verschieden, wobei auch die ungleiche Menge des Wassers, worin man den Vitriol gelöst hat, eine gewisse Rolle ausserdem noch mit spielt.

*Ferrum arsenicicum oxydulatum.* Das *arseniksaure Eisenoxydul*, wie es zum Arzneigebrauch durch Fälln von Eisenvitriol mit arseniksaurem Natron hergestellt werden soll, ist von Wittstein (dessen Vierteljahresschrift für Pharmacie XV, 185) auf seine Entstehung, Beschaffenheit und Zusammensetzung genauer, wie bisher geschehen, untersucht worden, und fand Derselbe diese Verhältnisse denen des entsprechenden phosphorsauren Eisensalzes ganz analog.

Bei der Fällung setzen sich nämlich allemal 4 Atome Eisenvitriol ( $1 = \text{FeS} + 7\text{H}$ ) gerade auf mit 2 Atomen arseniksaurem Natron ( $1 = \text{Na}^2\ddot{\text{As}} + \text{H}$ ) nach



um einerseits in Glaubersalz und saures arseniksaures Eisenoxydul, welche beide gelöst bleiben, und in das wasserhaltige neutrale arseniksaure Eisenoxydul  $= \text{Fe}^3\ddot{\text{As}} + 8\text{H}$ , welches sich fast rein weiss abscheidet, von dem aber dann beim Waschen und Trocknen allemal 4 Atome 3 Atome Sauerstoff aufnehmen und damit nach



die officinelle Verbindung geradezu hervorzubringen, wobei es allmählig eine intensiver werdende olivengrüne Farbe annimmt und nach dem Trocknen und Zerreiben ein dunkel *olivengrünes* amorphes Pulver vorstellt, während das entsprechende phosphorsaure Eisensalz (Jahresb. für 1852 S. 111—112) unter denselben Verhältnissen eine *lavendelblaue* Farbe bekommt, möglicherweise weil sich darin eine 3 Mal geringere Menge von Eisenoxydulsalz in Eisenoxysalz verwandelt.

Für die *Bereitung* dieses Präparats empfiehlt Wittstein, wohl mit völligem Recht, nicht allein reinen und noch nicht oxydirten Eisenvitriol, sondern auch reines eingetrocknetes arseniksaures Natron  $= \text{Na}^2\ddot{\text{As}} + \text{H}$  anzuwenden, aber nicht, wie z. B. die Württemberger Pharmacopoe vorschreibt, das in seiner Beschaffenheit noch nicht erprobte, ohne Zweifel immer unsichere und unzweckmässige Product, welches durch Verpuffen gleicher Theile von arseniger Säure und von Salpeter erhalten wird. Sind jene Materialien richtig, so gebraucht man zum Fälln der Lösung von 3 Theilen Vitriol in 60 Theilen Wasser eine Lösung von 2 Theilen arseniksaurem Natron in 40 Theilen Wasser. Das Fälln und Waschen geschieht in der Kälte.

Während das entsprechende phosphorsaure Eisensalz nach dem Waschen beim Trocknen locker bleibt, schrumpft dagegen dieses arseniksaure Eisensalz zu festen und an das Filtrum so fest haften- den Stücken zusammen, dass man es zweckmäßiger nach dem Auswaschen vom Filtrum abnimmt, auf einer Procellan- oder Glas- fläche ohne Wärme trocknen lässt und dann zerreibt.

Man erhält so ein grasgrünes Pulver, welches bei  $+ 100^{\circ}$  unter Verlust an Wasser graugrün und beim Glühen graubräunlich wird, ohne Arseniksäure abzugeben. (Giebt es aber nicht bei einer gewissen stärkeren Glühhitze, unter Verwandlung in Eisenoxyd, arsenige Säure ab?) Es ist unlöslich in Wasser, mit goldgelber Farbe in Salzsäure löslich, und diese Lösung giebt mit Kaliumei- senocyanür und Kaliumeisenocyanid die bekannten Reactionen auf Eisenoxyd und auf Eisenoxydul.

*Ferrum oxydatum hydraticum.* Die Ursache, warum das *Ei- senoxydhydrat* beim Aufbewahren unter Wasser bekanntlich sehr dicht und in Säuren schwer löslich wird, ist von Davies (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. IV, 69) aufzuklären gesucht worden, und zwar in der Weise, dass er das aus einer Lösung von Eisenchlorid kalt durch sowohl fixe Alkalien als auch durch Ammoniak gefällte Hydrat (welches bekanntlich das in Wasser gallertartig aufgequol- lene  $\text{FeH}^3$  und vielleicht auch  $\text{FeH}^6$  gegen Arsenik — Jahresb. für 1849 S. 111 — betrifft) unter Wasser auf  $+ 50$  bis  $60^{\circ}$  erwärmte, wobei es sich in  $\text{Fe}^2\text{H}$  verwandelte, so dass Davies der Meinung ist, dass dasselbe, wenn man es unter Wasser länger und stärker erhitzen wollte, alles Wasser verlieren und eben dadurch die Ent- stehung von Hämatit im Mineralreiche erklären würde.

Die Beobachtungen, welche Wittstein und Becker bei dem als Gegengift gegen Arsenik gebräuchlichen Präparat gemacht ha- ben (Jahresb. für 1846 S. 87 und für 1849 S. 111), weisen ganz dasselbe aus, was Davies gefunden hat, aber auch, dass der Was- serverlust, wenn man das höhere Hydrat nicht erwärmt, sondern bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, langsamer erfolgt und nur bis zur Bildung von  $\text{Fe}^2\text{H}^3$  oder  $\text{FeH}$  geht.

*Ferrum aceticum.* In Betreff des *essigsäuren Eisenoxyds* stellt A. J. (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 319) die An- fragen: wie ist das Salz in dem Liquor Ferri acetici zusammenge- setzt? Wie kann das trockne Salz, welches aus dem Liquor, der doch ein basisches Salz enthält, durch Verdunsten erhalten wird, die von der Pharmacopoea helvetica angegebene Zusammensetzung des neutralen Salzes =  $\text{Fe}\text{A}^3 + 4\text{H}$  erhalten haben? Wo und in welchen Werken ist darüber genaue und sichere Belehrung zu er- langen? Für alle diese Fragen ist am einfachsten in diesen Jah- resberichten, namentlich für 1849 S. 112; für 1852 S. 113; für 1856 S. 103; für 1858 S. 125; für 1862 S. 131; für 1863 S. 117 und für 1865 S. 125 oder in den diese Referate begründenden und darin angegebenen Quellen eine genügende Antwort zu finden.

*Ferro-Ammonium-citricum.* Für die Bereitung dieses schönen Doppelsalzes giebt Frederking (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland V, 383) die folgende Vorschrift:

Man löst 24 Theile trocknes citronensaures Eisenoxyd in 72 Theilen Wasser auf, setzt 15 Theile Ammoniakliquor (der 10 Proc. Ammoniak enthält) hinzu und verdunstet die Flüssigkeit bei einer + 50° nicht übersteigenden Temperatur auf Porcellantellern, von denen es sich nach dem Trocknen in Gestalt von röthlichen ins Olivengrüne übergehenden Lamellen leicht ablöst, die sich leicht in Wasser lösen. Je niedriger die Temperatur für das Abdunsten war, desto mehr fällt die Farbe ins Röthliche. Man erhält 60 bis 62 Theile.

Das trockne citronensaure Eisenoxyd muss ebenfalls durch vorsichtiges Verdunsten hergestellt worden seyn, weil es sonst einen Gehalt an schwerlöslichem Eisenoxydsalz bekommt.

Frederking giebt für sein Präparat die Formel  $\text{Fe} + \text{NH}_4 + 3\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^4 + 4\text{H}$ . Es ist und kann also nicht das ursprüngliche Salz seyn, für welches Haidlen (Jahresb. für 1844 S. 103) eine Vorschrift gab (vergl. auch Jahresbericht für 1862 S. 133).

*Ferro-Chininum tartaricum* bereitet Tommaso Cornelio (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. I, 364) auf die Weise, dass er 2 Th. frisch bereitetes Eisenoxydhydrat in der Lösung von 3 Th. Weinsäure auflöst, dann so viel reines Chinin zusetzt, als sich auch noch darin auflösen will, die Flüssigkeit filtrirt, in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke verdunstet, das dicke Liquidum auf Glastafeln dünn ausgiesst und auf diesen bei + 20° bis 25° austrocknen lässt. Das Präparat lässt sich dann leicht von den Glastafeln zu gelbgrünlichen Schuppen ablösen, die man in trocknen und gut schliessenden Gläsern aufbewahrt.

Der Begriff vom „frisch bereitetem Eisenoxydhydrat“ kann, wie leicht einzusehen, sehr verschieden aufgefasst werden, und ehe das Präparat einführbar vorliegt, ist daher nothwendig noch festzustellen, einerseits wie viel Wasser das Hydrat enthalten soll, und anderseits wie viel wasserfreies Eisenoxyd und Chinin in dem fertigen Präparate vorkommen müssen.

*Ferrum valerianicum.* Von dem valeriansauren Eisenoxyd hat Sutton (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 131) mehr als ein Dutzend Proben aus englischen Officinen untersucht und keine derselben mit den Attributen ausgestattet befunden, welche Pereira und Wittstein (Jahresb. für 1845 S. 128) davon angeben. Alle waren auch unter sich verschieden und enthielten nur wenig Valeriansäure, so dass dieselbe wahrscheinlich bei der Bereitung durch Auswaschen oder durch zu starke Wärme mehr oder weniger daraus entfernt worden war, wie solches von diesem Salze schon lange bekannt ist. Nur eine von Hanbury erhaltene Probe war extractartig und, wie solches Pereira angibt, auch merklich in Alkohol löslich. In Folge dieser Resultate stellte sich dann

Sutton die Aufgabe, durch Versuche die Frage zu entscheiden: welche ist die beste Bereitungsmethode dieses Salzes?

Zunächst prüfte er die Zusammensetzung des Salzes von Hanbury, welches einem weichen Extract in der Consistenz glich, mit rother Farbe durchsichtig war und stark nach Valeriana roch. Ein eben solches Präparat hatte angeblich auch Sutton schon vor längerer Zeit erhalten, aber Geschäfte halber nicht untersucht.

Das Salz verlor unter der Luftpumpe über Schwefelsäure 20 Proc. Wasser und darauf beim Erhitzen bis zu  $+ 100^\circ$  noch einmal 25 Procent. Dann bildete es durchscheinende Schuppen, ähnlich dem citronensauren Eisenoxyd, und als er es nun glühte, bis nur noch Eisenoxyd zurück war, und den Verlust für Valeriansäure nahm, stellte es sich als neutrales valeriansaures Eisenoxyd  $= \text{Fe}\bar{\text{V}}\text{I}^3$  heraus. Das Präparat von Hanbury war also dieses neutrale Salz mit 45 Procent Wasser. Dagegen ist das Präparat von Wittstein bekanntlich ein ziegelrothes Pulver  $= 7\text{Fe}\bar{\text{V}}\text{I}^3 + 2\text{FeH}^3$  (wie und warum ist in dem citirten Jahresberichte zu lesen) und ist Sutton daher der Ansicht, dass dieses basische Salz das einzige des Handels betreffe (in welchem jedoch durch Waschen mit vielem Wasser auch wohl noch mehr Valeriansäure gegen Wasser ausgewechselt worden sein kann).

Da dann seine eignen Versuche, das neutrale Salz herzustellen, noch zu keinem ganz erwünschten Resultate geführt hatten, so trägt Sutton die von Hanbury befolgte und ihm mitgetheilte Bereitungsweise desselben vor, um darauf seine eigne Methode daran zu knüpfen:

Hanbury versetzt eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit der Lösung von valeriansaurem Natron, fügt zu dem entstandenen ziegelrothen, voluminösen Niederschlag eine ansehnliche Menge von Glaubersalz in kleinen Krystallstücken, wäscht den Niederschlag nach dem Absetzen so lange mit kaltem Wasser, bis dieses daraus kein Glaubersalz mehr auszieht, lässt ihn sich absetzen und giesst so oft wiederholt das aus ihm sich absondernde Wasser ab, als noch etwas daran ausschwitzt, und verwahrt ihn dann ohne zu trocknen in Extractform, welche allmählig von selbst noch etwas fester wird.

Sutton findet es durchaus nothwendig, dass das valeriansaure Natron, womit man die Fällung machen will, kein überschüssiges kohlenaures Natron enthält, dass man also die Sättigung des kohlenauren Natrons mit Valeriansäure in der Wärme vollkommen mache, und ebenso nothwendig ist es nach ihm auch, die Flüssigkeiten für die Fällung concentrirt und kalt anzuwenden, weil sonst im ersteren Falle das Präparat einen Gehalt an Eisenoxydhydrat bekommen würde und im letzteren Falle verdünnte Lösungen die Bildung von basischem Salz befördern.

Die nun so hergestellte völlig neutrale und concentrirte Lösung von valeriansaurem Natron versetzt Sutton mit dem officiellen Liquor Ferri sulphurici (Jahresb. für 1863 S. 115), bis kein



Niederschlag mehr erfolgt, lässt diesen sich absetzen, wäscht ihn wiederholt mit kaltem Wasser, welches jedes Mal damit durchgerührt und wieder absetzen gelassen wird, breitet ihn dann zuletzt zu dünnen Schichten auf Glas oder Porzellanplatten aus, lässt ihn darauf an einem temperirten Orte in der Luft austrocknen und verwahrt den Rückstand in verschlossenen Gläsern. Derselbe ist nun das neutrale Salz, durchaus nicht zerfliesslich, völlig unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol, alles Eigenschaften, welche die richtige Beschaffenheit desselben ausweisen.

Offenbar verdient dieses so hergestellte, neutrale und trockne Salz sowohl dem extractförmigen von Hanbury als auch dem 2 Atome Eisenoxydhydrat enthaltenden Präparate von Wittstein vorgezogen zu werden. (Vergl. auch Jahresb. für 1861 S. 135).

*Jodetum ferrosium.* Um der so leichten Verwandlung des *Eisenjodürs* =  $\text{FeJ} + 4\text{H}$  in Eisenoxydjodid vorzubeugen, rät Pavese (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharm. 4. Ser. I, 363), dasselbe (gleichwie das schwefelsaure Eisenoxydul im Vorhergehenden S. 206) in Gummi arabicum einzuschliessen, anstatt wie bisher üblich in Milchzucker oder in Zuckersyrup.

Man soll eine in bekannter Weise frisch bereitete und concentrirte Lösung von Eisenjodür mit fein pulverisirtem Gummi arabicum versetzen, bis daraus ein dicker Mucilago entstanden ist, dieses dicke Liquidum auf Glastafeln dünn ausgiessen und darauf an einem dunklen Ort bei  $+ 20$  bis  $25^\circ$  austrocknen lassen.

Der trockne Rückstand löst sich dann leicht von den Glastafeln zu Schuppen ab, die man in trocknen Gläsern gut verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahrt. Die Schuppen sind gelblich grün, durchscheinend, geruchlos, schmecken herbe und lösen sich in Wasser auf.

Der Vorschlag dürfte vielleicht practisch brauchbar seyn, aber vor seiner Anwendung würde doch wohl jedenfalls erst noch der Zusatz von dem Gummi festgestellt und der Gehalt an Eisenjodür in dem fertigen Präparate bestimmt werden müssen.

*Cyanetum ferroso-ferricum solubile.* Seit dem ein in Wasser lösliches Berlinerblau von Anatomen und Physiologen zu Injectionen in Gebrauch gezogen worden ist, hat Brücke (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1148) die bisher über die Bereitung eines solchen Präparats vorliegenden Angaben geprüft und gefunden, dass sie alle, namentlich wenn es sich um die Herstellung desselben im trocknen Zustande handelt, entweder zu unvollständig oder zu unsicher oder zu complicirt sind, und hat er in Folge dessen ein möglichst einfaches und sicheres Verfahren zu ermitteln gesucht, um dieses Präparat trocken und wirklich mit schön blauer Farbe in Wasser löslich zu bekommen, was ihm auch in der folgenden Art gelungen ist:

Man löst *einerseits* 217 Grammen Blutlaugensalz in so vielem Wasser, dass die Lösung genau 1 Liter beträgt, und vermischt sie

mit 2 Liter einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron. *Anderseits* löst man allemal 1 Theil Eisenchlorid in 10 Theilen Wasser, bereitet aber von dieser Lösung so viel, dass sie auch 1 Liter beträgt und vermischt diese Menge ebenfalls mit 2 Liter einer kalt gesättigten Lösung von schwefelsaurem Natron.

Dann giesst man unter stetem Umrühren die letztere Lösung in die des Blutlaugensalzes, bringt den entstandenen Niederschlag nach dem Absetzen und Abgiessen der darüber geklärten Lauge auf ein Filtrum, giesst das Durchgehende so lange wieder zurück auf denselben, bis es nicht mehr blau sondern gelb durchläuft, lässt völlig abtropfen, wäscht den Niederschlag so lange mit Wasser nach, bis dasselbe anfängt, stark blau gefärbt durchzugehen, lässt wieder völlig abtropfen, presst zwischen vielfachem Löschpapier, bis der Niederschlag fast trocken ist, zerbröckelt ihn und lässt ihn an der Luft völlig austrocknen. Das Product ist dann leicht und völlig in Wasser löslich, und hat sich auch eine Lösung desselben bei Injections-Versuchen als völlig gelungen herausgestellt.

Das lösliche Berlinerblau ist bekanntlich in einem Wasser, welches ein indifferentes Salz gelöst enthält, unlöslich und daher der grosse Zusatz von Glaubersalz, um es dadurch zur Abscheidung zu bringen.

Die Bildung des löslichen Berlinerblau's scheint dadurch bedingt zu seyn, dass, wie auch schon früher Graeger gefunden hat, nur so viel Eisenchlorid hinzukommt, dass eine gewisse grössere Menge von Blutlaugensalz dadurch nicht zersetzt wird, wie solches auch bei der obigen Methode der Fall ist. (Aus dem Filtrat würde man daher mit einer Eisen-oxyd- oder chlorid-lösung noch viel unlösliches Berlinerblau nachfällen können).

*Syrupus Ferri oxydati saccharati in capsulis* will ich ein neues, gewiss unerwartetes Eisenpräparat nennen, welches wahrscheinlich allgemeine Anerkennung finden wird, und worüber Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 417) sehr aufklärende Mittheilungen macht.

Die Bereitung ist noch nicht mitgetheilt worden. Sie ist vom Dr. Fleischer in Dresden erfunden und dann der Firma Jordan & Timaeus übergeben worden, welche dieses Präparat nun seit Kurzem öffentlich zum Kauf anbietet.

Von dieser Firma erhält man das Präparat in Gestalt von keilförmigen und schön geformten Capsules aus Zucker, welche eine braune, klare, süsslich und nur wenig styptisch schmeckende, syrupdicke Flüssigkeit einschliessen, in Folge dessen sie im Munde leicht zergehen, angenehm zu verzehren sind, namentlich von Kindern und jungen Damen, und daher auch in sächsischen Apotheken schon ein häufiger Gegenstand der Receptur und des Handverkaufs geworden sind.

Auf der Etiquette der Schachtel, in welche diese Kapseln eingeschichtet worden sind, ist bemerkt, dass eine jede derselben  $\frac{1}{15}$  Gran metallisches Eisen enthalte. Die Schachteln sind längliche Pfalzdosen mit Glanzpapier und Goldrand. Jede Schachtel enthält

20 einzeln in Velinpapier eingehüllte Kapseln und wird für den mässigen Preis von 5 Sgr. verkauft. Hager, der sie

*Eisen-Saccharat-Capsules* und *Lösliches Eisensaccharat in Zucker-kapseln* nennt, hat diese Kapseln und ihren Inhalt nun genau chemisch untersucht:

Jede Kapsel wägt durchschnittlich 32 Gran und enthält 16 bis 17 Gran von der braunen syrupförmigen Eisenlösung. Die Zuckerhülle beträgt also 15 bis 16 Gran oder ungefähr die Hälfte vom Gewicht der Kapseln. Die von derselben eingeschlossene Eisenlösung lässt sich mit Wasser klar und mit dunkelgelber Färbung verdünnen, aber beim längeren Stehen zersetzt sie sich nach dieser Verdünnung in sich abscheidendes Eisenoxydhydrat =  $\text{FeH}_3$  und in eine farblose, klare, süss schmeckende und völlig neutrale Flüssigkeit, welche nur Zucker, Wasser, Alkohol und eine Spur Salzsäure enthält.

Die braune syrupförmige Flüssigkeit wird ferner weder durch kaustische Alkalien, noch durch Erhitzen bis zum Kochen gefällt, sie bleibt auch klar, wenn man sie mit Alkali versetzt, dann verdünnt und nun erhitzt, wiewohl sie sich etwas intensiver färbt. Eben so reagiren Gerbsäure und Kaliumeisencyanür nicht in der Kälte darauf, aber wohl wenn man sie damit erhitzt.

Hager hat die vorhin angeführten Bestandtheile der Flüssigkeit quantitativ bestimmt, und sie berechnen sich, die 3 ersteren im wasserfreien Zustande, (a) auf Procente; (b) für 17 Gran und (c) für 16 Gran:

	Gefunden:	(a)	(b)	(c)
Eisenoxyd	0,66	0,6622	0,1126	0,1060
Zucker	42,00	42,1434	7,1644	6,7429
Alkohol	10,00	10,0341	1,7058	1,6054
Wasser	47,00	47,1603	8,0172	7,5457
	99,66	100	17	16.

Die 0,1126 Gran Eisenoxyd entsprechen 0,07882 und die 0,1060 Gran Eisenoxyd dagegen 0,0742 Gran metallischen Eisens, und in beiden Fällen enthalten also die Kapseln den angegebenen  $\frac{1}{15}$  Gran metallischen Eisens in Gestalt von Oxyd so nahe zu (nämlich ein Minimum mehr, dass die Angabe auf den Schachteln als ganz richtig angesehen werden kann. Denn wenn man jene Werthe, 0,07882 und 0,0742, mit 15 multiplicirt, so erhält man 1,1823 und 1,113, und berechnet man diese für 17 und 16 Gran geltenden Mengen auf 15 Theile der Flüssigkeit, so erhält man nicht gerade auf 1,0, sondern 1,04, so dass, wenn jede Kapsel auch nur 15 Gran Eisenlösung einschliesse, wie wahrscheinlich beabsichtigt worden, der Gehalt an metallischem Eisen doch nur um ein solches Minimum grösser seyn würde als wie  $\frac{1}{15}$ , dass es darauf sicherlich nicht ankommen wird.

Hager hat nicht angegeben, ob der Zucker darin Rohrzucker oder Traubenzucker ist, aber wahrscheinlich ist es der erste. Er bemerkt ferner ganz richtig, dass eine lösliche Verbindung von Ei-

senoxyd und Zucker für den Chemiker etwas ganz Neues sei; allein bekannt ist es schon lange aus Rose's Versuchen, dass Alkalien aus Eisenoxydsalzen kein Eisenoxyd fällen, wenn man sie mit sowohl Rohrzucker als auch Traubenzucker versetzt hat, und dürfte diese allgemein als richtig gefundene, aber in ihrer Erklärung bisher unerforscht gelassene Erscheinung daher wohl nur darin seinen Grund haben, dass die Alkalien das Eisenoxyd von den Säuren zwar abscheiden, dass dasselbe aber dann mit dem Zucker die lösliche Verbindung eingeht. Nachdem nun aber eine solche in die pharmaceutische Praxis eingeführt worden ist, wird die Erforschung ihrer Herstellung und der nöthigen Menge von Zucker, welche mit dem Eisenoxyd gerade die lösliche Verbindung bilden kann, nicht lange mehr auf sich warten lassen um so mehr, da sie sich ohne Zweifel als eine eben so leicht assimilirbare wie angenehm zu nehmende Form von Eisenoxyd bewähren wird, wenn man sie demnächst auch nicht immer in Zuckerkapseln einzuschliessen für nöthig halten dürfte.

Nach Hager's Analyse würde die Flüssigkeit in den Kapseln auf 1 Atom Eisenoxyd nahe an 63 Atome Rohrzucker enthalten, welche letztere Menge aber gewiss nicht erforderlich ist, um die lösliche Verbindung hervorzubringen. In welchem Atomverhältniss aber die Verbindung existirt, und welche Rolle der Alkohol in der Flüssigkeit spielt, müssen also Versuche ausweisen.

*Fer-Collas, reduit par l'Electricité* ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 425) nachweist, eine Specialität von Collas, welche an Geheimmittel grenzt oder ganz deren Bedeutung theilt.

Eür 24 Sgr. erhält man 100 kleine, in der Grösse 2 granigen Pillen entsprechende, aber ungleich grosse, rundliche oder linsenförmige Capsules, die aus einer braunen, undurchsichtigen und zuckerhaltigen Leimmasse gemacht sind, und die im Durchschnitt  $1\frac{1}{10}$  Gran eines grauen Pulvers einschliessen, welches ein unreines Eisenpulver ist, indem es mit Salzsäure ausser Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff entwickelt, beim Lösen darin etwa 5 Proc. Kohle zurücklässt, und welches beim Behandeln mit Wasser und Jod etwa die Hälfte seines Gewichts an Eisenoxydul zurücklässt.

Die in den Jahresberichten für 1861 S. 126 und für 1864 S. 155 mitgetheilten Erfahrungen über das sogenannte

*Ferrum hydrogeno reductum* lassen diese Specialität leicht beurtheilen und dieselbe vielmehr den Geheimmitteln unterordnen.

*Liquor Ferri alcalinus* ist nach Jassoy (Hager's Pharmac. Centralhalle VI, 424) vor Jahren einmal in Frankfurt auf folgende Weise bereitet häufig angewandt worden:

R. Liquoris Ferri sesquichlorati pd. spec. 1,535 grana 50 (vel liquoris ejusmodi pd. spec. 1,48 grana 54),

Aquae destillatae Unc. 4.

Mixta infundantur inter agitationem in

Liquoris Ammonii caust. Drachm. 3, antea diluta

*Aquae destillatae Unciis 4.*

*Praecipitatum inde exortum aqua frigida bene eluatur, dein adhuc humidum cum*

*Aquae destillatae Unciis 4*

*commixtum ingeratur in patinam porcellaneam, cui immiscae sunt*

*Natri bicarbonici pulv. Drachm. 4*

*Natri pyrophosphorici cryst. Drachm. 4*

*Sacchari Lactis pulv. Drachm. 6.*

*Calore balnei aquae digere et interdum agita, donec solutio effecta fuerit. Tum adde*

*Aquae destillatae*

*eam quantitatem, ut pondus liquoris exaequet Uncias octo (8); postremo filtra.*

Der Liquor ist klar und dunkelroth, aber beim Aufbewahren färbt er sich dunkler, macht Bodensätze und muss daher öfter filtrirt werden, wodurch er aber jedenfalls immer schwächer werden muss. — Eine andere Vorschrift dazu habe ich bereits nach Mayer (Jahresb. für 1865 S. 202) mitgetheilt.

#### Manganum. Mangan.

*Manganum citricum oxydatum.* Für dieses neue Mangansalz gibt Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 383) folgende Vorschrift:

Man löst 16 Theile reines schwefelsaures Manganoxydul in 96 Theilen reinem Wasser, fällt die Flüssigkeit mit der Lösung von 26 bis 27 Theilen kohlensaurem Natron in der 4fachen Menge Wasser, wäscht den Niederschlag völlig mit kaltem Wasser aus, setzt 12 Theile Citronensäure hinzu und verdunstet in einer Porcellanschale vorsichtig und unter Umrühren zur Trockne. Man erhält 21 bis 22 Theile. Das Salz entspricht der Formel  $(Mn + C^4H^4O^4)^3 + H$  und ist ein zartes weisses Pulver.

Obgleich sich das kohlensaure Manganoxydul in Citronensäure löst, so erscheint doch ein Punkt, bei welchem, gleichwie solches bei der citronensauren Talkerde der Fall ist, sich das citronensaure Manganoxydul als unlöslich abscheidet, es existirt also davon eine lösliche und eine unlösliche Modification. Es löst sich sowohl in verdünnter Salzsäure als auch in Ammoniak-haltigem Wasser, indem es mit dem Ammoniak ein lösliches Doppelsalz bildet, welches Frederking für noch wirksamer hält als wie das unlösliche einfache Salz.

*Kali hypermanganicum.* Das gegenwärtig eben so vielseitig als massenhaft angewandte übermangansäure Kali bereitet Sticht in Brooklyn bei New-York (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 359) auf folgende Weise im Grossen:

Er vermischt 500 Pfund frisch hergestellter Kalilauge von 1,453 spec. Gew. mit 105 Pfund reinem chlorsauren Kali, verdun-

stet die Mischung im eisernen Kessel sehr weit ein, setzt dann unter stetem Umrühren 182 Pfund fein pulverisirten Braunstein hinzu, fährt mit dem Erhitzen fort, bis die Masse wasserfrei erscheint und ruhig fliesst, und lässt unter stetem Umrühren erkalten. Die dabei erhaltene grobpulverige Masse wird portionsweise nach einander in kleineren, etwa 3 Gallönen (ungefähr 28 Pfund) fassenden eisernen Kesseln so lange einem starken Feuer ausgesetzt, bis sie dunkelrothglühend und halb flüssig geworden ist, und nun erkalten gelassen. Die Masse ist dann wohl steinhart, lässt sich jedoch leicht aus den Kesseln bringen. Sie wird in Stücke zer schlagen, in den zuerst gebrauchten grossen Kessel gebracht, mit vielem Wasser übergossen und erhitzt. Die sich dann bildende dunkelrothe Lösung lässt man absetzen, giesst sie nun klar vom Bodensatz ab und verdunstet sie in einem kupfernen Kessel so, dass sie dabei niemals ins Sieden kommt, bis eine Probe der Lösung beim Erkalten die Bildung von Krystallen des übermangansauren Kali's zeigt. Nun lässt man absetzen und bringt die klare Lauge in ein Gefäss von Kupfer oder gebranntem Thon zum Krystallisiren. Die dann entstehenden Krystalle lässt man auf einem Glastrichter abtropfen, und trocknet sie auf einer Porcellanplatte in gelinder Wärme. Den Bodensatz laugt man noch mit Wasser aus und verdunstet diese Flüssigkeit mit der Mutterlauge von den Krystallen so oft wiederholt, bis die Flüssigkeit anfängt grün zu werden und dann kein übermangansaures Kali mehr enthält.

Die grüne Mutterlauge enthält hauptsächlich mangansaures Kali und Chlorkalium; sie kann verschiedenartig noch verwerthet werden: entweder vermischt man sie nach dem Verdunsten zur Trockne mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch sie reichlich Chlorgas entwickelt; oder man gebraucht sie zum Braunbeizen des Holzes; oder man leitet in dieselbe Chlorgas, bis sie hellroth geworden, wobei sie noch fast 25 Proc. übermangansaures Kali in kleinen Krystallen absetzt.

Auf diese Weise bekam Sticht aus 182 Pfund Braunstein 98 bis 100 Pfund übermangansaures Kali in schönen und zum Theil bis 3 Zoll langen Prismen.

#### Zincum. Zink.

*Zincum sulphuricum.* Die Angabe von Mohr, in seinem Commentar zur Preussischen Pharmacopoe, 3 Aufl. S. 665, dass die kleine Menge von schwefelsaurem Natron, welche in der Lösung von *schwefelsaurem Zinkoxyd* erzeugt werde, wenn man dieselbe in wohlbekannter Weise zur Abscheidung von Eisen und Mangan mit Chlorgas in nöthiger Menge sättigt und dann zu deren Vorabfällung kohlsaures Natron zusetzt, nicht nachtheilig sey, weil sie bei der Krystallisation nachher ausgeschieden werde, dass also die von neueren Pharmacopoeen vorgeschriebene abgesonderte Fällung einer kleineren Portion der Flüssigkeit, um mit dem ausgewaschenen Niederschlage die grössere Menge von der mit Chlor

imprägnirten Lösung zu digeriren, nicht erforderlich sey, ist von Bucholz (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 66) einer experimentellen Prüfung unterzogen, weil er vermuthete, dass dabei der Zinkvitriol einen Gehalt an Glaubersalz in Gestalt eines Doppelsalzes bekommen müsse, und hat er sich auch nicht geirrt.

Bucholz bereitete für die Versuche bei  $+ 50^{\circ}$  gesättigte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und schwefelsaurem Natron, vermischte dann beide Lösungen in 3 Verhältnissen, nämlich 1) zu gleichen Gewichtstheilen; 2) 1 Theil Glaubersalzlösung mit 3 und 3) mit 6 Theilen Zinkvitriollösung, und liess die 3 Mischungen in Porcellanschalen bei  $+ 30^{\circ}$  verdunsten und krystallisiren.

In allen 3 Mischungen hatte sich das bekannte Doppelsalz =  $\text{NaS} + \text{ZnS} + 4\text{H}$  gebildet, was in durchsichtigen rhombischen Tafeln krystallisirt: aus der ersten Mischung schoss dasselbe zuerst in Menge an, indem die Flüssigkeit dabei relativ reicher an Zinkvitriol wurde, eben weil sie ja davon etwas mehr enthielt als der Formel  $\text{NaS} + \text{ZnS}$  entspricht; aus der zweiten noch 3 Mal an Zinkvitriol reicheren Flüssigkeit erschien ebenfalls zuerst das Doppelsalz, wiewohl in geringerer Menge als die darin vorhandene Menge von Glaubersalz hätte erwarten lassen, und bei der zweiten Krystallisation trat es wieder, aber schon mit Prismen von Zinkvitriol gemengt auf; und aus der dritten Mischung war es schwierig, das Doppelsalz zunächst allein zu bekommen, und bei den weiteren Krystallisationen konnten nur Mischungen davon und von Zinkvitriol erzielt werden.

In den Krystallisationen kann das Doppelsalz schon durch seine verschiedene, oben angegebene Krystallform erkannt werden, und dass es die durch die oben vorgelegte Formel  $\text{NaS} + \text{ZnS}$  ausgedrückte Zusammensetzung besitzt, hat Bucholz durch eine genaue Analyse völlig erwiesen.

Es bedarf demnach wohl keiner weiteren Erörterung, um daraus die Ueberzeugung zu gewinnen, dass wenn die Zinkvitriollösung auch Glaubersalz enthält, ob viel oder wenig, dieser Gehalt immer in den Zinkvitriol übergeht und zwar in Gestalt jenes Doppelsalzes, dass das Glaubersalz also nicht in der Mutterlauge bleibt, sondern umgekehrt in den ersten Krystallisationen vorzugsweise enthalten ist und in den folgenden allmählig abnimmt, so dass auch in Gestalt des Doppelsalzes an eine Scheidung durch Krystallisation nicht gedacht werden kann, wenigstens nicht für die pharmaceutische Praxis.

Man wird also ein eingekauftes Zincum sulphuricum purum immer auf einen Gehalt an Glaubersalz zu prüfen haben, indem man in Fabriken wohl nicht den oben angedeuteten und von Pharmacopöen vorgeschriebenen umständlicheren Weg befolgen dürfte, und für die Prüfung auf Glaubersalz kann man einfach den auch von Bucholz für die Analyse des Doppelsalzes eingeschlagenen Weg befolgen, indem man nämlich die Lösung des Zinkvitriols mit Schwefelammonium ausfällt, die dann vom Schwe-

felzink abfiltrirte Flüssigkeit verdunstet und den Rückstand glüht, wobei das gesuchte Glaubersalz zurückbleibt, während dabei nichts übrig bleiben darf.

Bucholz bemerkt ganz richtig, dass seine Erfahrung nur in Betracht komme, wenn man aus der Zinklösung krystallisirten Zinkvitriol herstellen, nicht aber wenn man die Lösung direct mit kohlensaurem Natron ausfällen und aus dem Niederschlage durch Glühen reines Zinkoxyd bereiten wolle.

Inzwischen sehe ich nicht ein, wie man sich immer noch so abmüht, die verhältnissmässig geringen Mengen von reinem Zinkvitriol, die man davon überhaupt in Apotheken gebraucht, auf so umständlichen Wegen herzustellen. In Betracht der unverhältnissig grösseren Mengen von Zinkoxyd, welche in Apotheken nöthig werden, rathe ich daher schon lange meinen Zuhörern, verdünnte Schwefelsäure mit zerkleinertem Zink zu sättigen und die durch Asbest filtrirte Flüssigkeit zum Krystallisiren zu verdunsten; wählt man nun den ersten Krystall-Anschuss und lässt ihn, nach dem Abtropfen noch 2, höchstens 3 Mal umkrystallisiren, indem man jedesmal die Mutterlauge der ersteren Hauptlauge zufügt, so hat man untadelhaften reinen Zinkvitriol, während die zusammen gegossenen und den ungleich grösseren Theil des Zinkvitriols enthaltenden Mutterlaugen dann in der Art am zweckmässigsten auf Zinkoxyd bearbeitet werden, wie ich sie schon in den Jahresberichten für 1846 S. 89 und für 1851 S. 101 angegeben habe.

*Lapis calaminaris.* Vom *Galmei* hat Davis (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 207) eine Reihe von 9 Varietäten analysirt und darin nach Procenten gefunden:

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
Zinkoxyd	73,64	67,64	56,25	17,29	13,15	—	—	—	—
Eisenoxyd	5,89	3,65	6,43	0,51	0,57	2,31	1,35	2,00	0,90
Kupferoxyd	Spur	0,54	Spur	—	—	—	—	—	—
Kohlensauren Kalk	5,30	10,61	10,70	3,46	8,34	4,92	4,74	3,17	1,97
Kohlensaure Talkerde	0,83	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Schwefels. Baryterde	0,00	0,00	0,00	75,56	73,19	86,03	88,69	92,99	94,66
Kieselerde	7,05	14,95	23,33	—	—	—	—	—	—
Wasser	1,44	2,61	0,98	1,80	1,75	1,28	0,92	0,88	0,77
Verlust	5,85	—	2,22	1,38	3,00	5,16	4,30	0,96	1,70

Die Beschaffenheit und Bedeutung dieser 9 Sorten von Galmei ergibt sich aus dieser Uebersicht von selbst, wenn man sich bei ihrer Durchmusterung daran erinnert, dass ein für den medicinischen Gebrauch allein nur zulässiger Galmei im Wesentlichen *kohlensaures Zinkoxyd* mit nur so viel Eisen oder Mangan etc. seyn soll, dass er sich in Salzsäure unter Aufbrausen vollständig auflöst und die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak einen im Ueberschuss völlig wieder löslichen Niederschlag hervorbringt, und dass er auch beim Auflösen in Salzsäure (anstatt stark zu Brausen) keine gallertartige Kieselsäure zurücklässt oder nach einer gewissen Verdunstung abscheidet, in welchem Falle er sonst Willemits seyn würde.

Keine der untersuchten Proben würde also diesen Anforderungen völlig entsprechen, selbst nicht die ersten 3, weil sie eine für



die Wiederauflösung des Niederschlags in kohlensaurem Ammoniak zu grosse Menge von kohlensaurem Kalk enthalten.

Als neu und sehr merkwürdig erscheinen die 6 letzteren, indem sie als unreine *Schwerspathsorten* auftreten, die sich mithin nur einem geringen Theil nach in Salzsäure lösen.

Was Davis über den speciellen Ursprung dieser 9 Proben dann noch anführt, glaube ich hier übergehen zu können.

*Zincum valerianicum.* Das *valeriansaure Zinkoxyd* bereitet Sticht (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 361) auf die Weise, dass er eine concentrirte Lösung von eisenfreiem Zinkchlorür mit einer concentrirten Lösung von valeriansaurem Natron im richtigen Verhältniss vermischt. 1 Theil der ersteren Lösung von 1,410 spec. Gew. gebrauchen dazu 2 Theile der letzteren Lösung von 1,143 spec. Gewicht. Es entsteht dann beim Vermischen derselben ein dicker weisser Brei, den man in so vielem kaltem Wasser löst, als dazu erforderlich ist, worauf man die Lösung filtrirt und verdunstet, bis sich eine starke Salzhaut zeigt. Das Salz schießt dann zwischen  $+ 76^{\circ},5$  und  $15^{\circ},5$  reichlich in grossen und glänzenden Schuppen daraus an. Unter  $+ 15^{\circ},5$  darf man die krystallisirende Flüssigkeit nicht erkalten lassen, weil sich sonst das Salz theilweise wieder auflöst, indem es bekanntlich in Wasser um so löslicher ist, je kälter dasselbe. Die Mutterlauge gibt nach weiterem Verdunsten noch mehrere Male dasselbe Salz unter denselben Umständen. Das gesammelte Salz wird abtropfen gelassen, mit etwas kaltem Wasser abgespült und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Sticht findet diese Bereitungsweise vortheilhafter, wie die durch Sättigen der Valeriansäure mit Zinkoxyd (Jahresb. für 1845 S. 129 und für 1857 S. 112), weil man dazu das bei der Behandlung von Amylalkohol mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhaltene valeriansaure Natron (Jahresb. für 1845 S. 152) gleich direct anwenden kann, natürlich wenn man dabei das valeriansaure Amyloxyd nicht mit Kali, sondern mit Natron zersetzt. Inzwischen sollte (Jahresb. für 1853 S. 105) die Valeriansäure aus Amyl-Alkohol eigentlich nicht zu medicinischen Präparaten verwandt werden.

#### Cuprum. Kupfer.

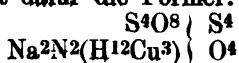
*Vorkommen des Kupfers im Thierreiche.* Im vorigen Jahresberichte S. 129 habe ich mitgetheilt, wie Ulex das Kupfer, obwohl nur in kleinen Mengen, so ausserordentlich verbreitet gefunden haben wollte, dass seine Angaben darüber allgemeine Aufmerksamkeit erregen mussten und dann auch hervorgerufen haben. Inzwischen zeigt jetzt Lossen (Journ. für pract. Chemie XCVI, 460), dass die von Ulex aufgestellten Resultate dadurch kein Vertrauen verdienen, dass derselbe eine illusorische Prüfungsmethode dabei in Anwendung gebracht habe, indem man nach derselben durch kupferhaltige Apparate das Kupfer in die Untersuchungsobjecte

bringe und daher dasselbe finde, wenn es auch gar nicht darin enthalten war, wie Lossen durch Versuche nach dem Verfahren von Ulex unter denselben und unter verbesserten Umständen beim Ochsenfleisch und bei Eiern ausser Zweifel setzt.

Darum kann in dem einen oder anderen der von Ulex untersuchten Gegenstände das Kupfer wohl immerhin vorhanden gewesen sein, aber seine Versuche können dafür noch nicht als beweisend angesehen werden, und würden sie daher sämtlich, wenn man darüber Gewissheit haben wollte, erst noch nach einer fehlerfreien Methode darauf untersucht werden müssen.

*Neue Oxydationsstufe des Kupfers.* Eine solche ist von Siewert (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 363) hervorgebracht und nach der Formel  $\text{Cu}^3\text{O}_2 + 2\text{H}$  zusammengesetzt gefunden worden, so dass man sie dem Eisenoxydoxydul =  $\text{Fe}^2\text{Fe}$  analog und als das Hydrat vom

*Kupferoxydoxydul* =  $\text{CuCu} + 2\text{H}$  betrachten kann. Zu ihrer Herstellung löst man Kupferchlorür =  $\text{CuCl}$  in unterschwefligsaurem Natron =  $\text{NaS}$  auf, lässt die Lösung 6—8 Tage lang stehen, filtrirt das während der Zeit abgeschiedene Schwefelkupfer ab und versetzt das Filtrat mit Ammoniakliquor im starken Ueberschuss. Es scheiden sich dann schön glasglänzende, dunkelblaue, rhombische Krystalle daraus ab, die kaum in Wasser löslich sind, sich aber beim Erhitzen in verdünntem Ammoniakliquor mit blauer Farbe lösen, und welche nach der Formel  $\text{Na}_2\text{Cu}^3\text{N}_2\text{H}^{12}\text{S}_8\text{O}^{12}$  zusammengesetzt sind, welche rationell verschieden gedeutet werden kann. Während Peltzer für das auf ähnliche Weise schon vor 3 Jahren erhaltene Salz die Formel  $\text{CuS} + \text{CuS} + 2\text{NaS} + 2\text{NH}_3$  aufstellt, gibt Siewert dafür die Formel:



Wird nun dieses Salz zerrieben und bis zur völligen Zersetzung mit verdünnter Kalilauge erwärmt, so scheidet sich das neue Oxyd des Kupfers oder das Kupferoxydoxydulhydrat daraus ab, worauf man es mit Wasser, dann Alkohol und zuletzt mit Aether auswäscht und den Aether davon abdunsten lässt.

Wie dieses Hydrat gefärbt auftritt, ist nicht angegeben worden, sondern es wird davon nur angeführt, dass es sich frisch bereitet leicht in Salzsäure löse und durch Kali wieder ausgefällt werde, dass es dagegen nach dem Trocknen im luftleeren Raume, wobei es sich in  $\text{CuCu} + \text{H}$  verwandelt, nicht mehr von der Salzsäure aufgenommen und beim Kochen damit zersetzt würde. Die Verbindung dieses neuen Oxyds mit einer Säure wollte nicht gelingen.

*Kupfersuperoxyd* =  $\text{Cu}$ . Dieses schon von Thénard dargestellte Superoxyd scheidet sich nach Weltzien (Compt. rend. LXIII, 519) als Hydrat in Gestalt eines olivengrünen Niederschlags unter reichlicher Entwicklung von Sauerstoffgas ab, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd-Ammoniak mit Was-

serstoffsuperoxyd versetzt. Dieses Hydrat trocknet darauf an der Luft zu einer grünlich braunen Masse ein, und diese ist dann  $\text{CuH}$ . Mit verdünnter Salzsäure gibt es eine Lösung, welche Kupferchlorid und Wasserstoffsuperoxyd enthält, also ganz analog, wie Bariumsuperoxyd mit Salzsäure eine Lösung von Chlorbarium und Wasserstoffsuperoxyd gibt.

*Cuprum sulphuricum*. Für das krystallisirte *schwefelsaure Kupferoxyd* =  $\text{CuS} + 7\text{H}$  hat Gerlach (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1084) eine Tabelle bearbeitet, woraus man den Procent-Gehalt an diesem Salz in einer Lösung desselben in Wasser erfahren kann, wenn man das specif. Gewicht derselben bei  $+ 15^\circ$  kennt oder bestimmt:

Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.
1,007	1	1,062	9	1,129	18
1,013	2	1,069	10	1,137	19
1,020	3	1,076	11	1,144	20
1,027	4	1,084	12	1,152	21
1,033	5	1,091	13	1,160	22
1,040	6	1,099	14	1,169	23
1,048	7	1,106	15	1,177	24
1,055	8	1,114	16	1,185	25
		1,121	17		

#### Plumbum. Blei.

*Plumbum oxydatum* s. *Lithargyrum praeparatum*. Bekanntlich fordern die neueren Pharmacopoeen zur Bereitung des Bleiessigs eine *präparirte Bleiglätte* oder eine Bleiglätte, in der man durch angemessenes Erhitzen das kohlensaure Bleioxyd in reines Bleioxyd verwandelt und zugleich einen etwaigen Gehalt an Kupferoxyd in Bleizucker unlöslich gemacht hat.

Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 384) hat nun gefunden, dass diese Vorbereitung der Bleiglätte leichter gesagt als gethan sey, weil, wenn man zu wenig erhitze, nicht alle Kohlensäure weggehe und, wenn man zu stark feure, das Bleioxyd schmelze und sich theilweise in Bleisuperoxyd verwandele.

Da nun bekanntlich das kohlensaure Bleioxyd sich nicht im Innern der Bleiglätte-Schuppen sondern nur an der Oberfläche derselben erzeugt und an dieser lose anhaftet, so rath er, von der Bleiglätte den grössten Theil des kohlensauren Bleioxyds auf einem Siebe kräftig abzurütteln und sie erst dann ungestossen in einem eisernen Kessel unter Umrühren zu erhitzen, bis eine Probe davon keine Kohlensäure mehr ausweist. Es ist dann nicht nöthig, bis zum nachtheiligen Schmelzen zu erhitzen, weil die noch restirende Kohlensäure von dem Bleioxyd an der Oberfläche der Bleiglätte viel leichter weggeht, als wenn man dieselbe zerrieben hat.

Die so hergestellte Bleiglätte bildet mit dem Bleizucker unter den vorgeschriebenen Umständen gleichwohl Bleiessig, nur geht

die Auflösung ein wenig langsamer vor sich, als wenn man sie fein gerieben anwendet. Wo es sich also nicht um grosse Eile handelt, kann auch das lästige Zerreiben unterbleiben.

*Plumbum oxydatum crystallisatum.* Das Bleioxyd ist von Payen (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 575) in 2 verschiedenen Formen krystallisirt dargestellt worden:

a. *Wasserfrei* wird es erhalten, wenn man 100 Volumen einer bei  $+15^{\circ}$  gesättigten Lösung von  $\text{Pb}^3\text{A}$  in Wasser mit 50 Volumen Wasser verdünnt, einige Augenblicke im Sieden erhält, den Kolben in siedendes Wasser einsenkt, nun 30 Volumen Ammoniakliquor zufügt und noch mit 20 Volumen Wasser verdünnt, worauf sehr bald darin eine grosse Menge von gelblichen rhomboidalen Krystallblättchen niederfallen, die sich mit einem ihrer spitzen Winkeln zu runden und concentrisch strahligen Gruppen vereinigen. Diese Krystallblättchen sind glänzend, durchscheinend und betreffen reines Bleioxyd.

b. *Wasserhaltig* =  $\text{Pb}^3\text{H}$  wird es erhalten, wenn man 100 Volumen der bei  $+15^{\circ}$  gesättigten Lösung von  $\text{Pb}^3\text{A}$  in Wasser mit 50 Volumen Wasser verdünnt, unter Umschütteln 20 Volumen Ammoniakliquor hinzufügt, mit 30 Volumen Wasser noch verdünnt und das Gemisch gut verschlossen bei  $+20$  bis  $25^{\circ}$  ruhig stehen lässt. Das  $\text{Pb}^3\text{H}$  scheidet sich dann nach einigen Stunden an den Wänden des Gefässes in octaëdrischen Krystallen ab, deren Lichtbrechungsvermögen so gross ist, dass sie im Sonnenlichte oder künstlichem Lichte in den Farben des Spectrums glänzen.

Das *zweibasische essigsaure Bleioxyd* =  $\text{Pb}^3\text{A}$  bereitet Payen dazu auf die Weise, dass er 100 Volum einer bei  $+30^{\circ}$  gesättigten Lösung von Bleizucker in Wasser in 100 Volumen siedendes Wasser eingiesst, dann ein Gemisch von 80 Volumen  $+60^{\circ}$  warmem Wasser und 20 Volumen Ammoniakliquor dazu setzt, das Gefäss verschliesst und erkalten lässt. Es erzeugen sich dann weisse atlasglänzende und zu concentrisch-strahligen Gruppen vereinigte nadelförmige Prismen, anfangs an den Seitenwänden des Glases und später auch im Innern der Flüssigkeit, und entsprechen dieselben der Formel  $\text{Pb}^3\text{A} + 2\text{H}$ . (Vergl. den nachher folgenden Artikel „Plumbum aceticum“).

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass bei allen diesen 3 Darstellungen kohlensäurefreies Wasser und Ammoniak angewandt werden muss.

*Plumbum carbonicum.* Die Frage, wie das bei der Bereitung von Kali aceticum (S. 188) und Ammonium aceticum (S. 194) abfallende *kohlensaure Bleioxyd* am zweckmässigsten verwerthet werden könne, ist von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 226) zu beantworten gesucht worden.

Durch Versuche hat sich Hager überzeugt, dass der mit Bi- oder Sesquicarbonaten von Alkalien aus Bleizucker erhaltene Nie-

derschlag wirklich der Formel  $\text{Pb}\ddot{\text{O}}$  entspricht, und er lässt es dahin gestellt seyn, ob der durch einfach-kohlensaure Alkalien entstehende Niederschlag, wie angegeben worden sey,  $= 6\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{PbH}$  ist. Aber wie dem nun auch seyn mag, so ist der Niederschlag in beiden Fällen doch kein

*Bleiweiss*  $= 2\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{PbH}$  und als solches verwendbar, und findet er es am zweckmässigsten, den Niederschlag in dieses zu verwandeln, und zwar dadurch, dass man ihn nach vollständigem Auswaschen mit einer angemessenen Menge von verdünnter Natronlauge oder Ammoniakliquor behandelt, welche beide nach Hager's Versuchen, im Widerspruch mit früheren Angaben, unter angemessenen Umständen einen Theil der Kohlensäure daraus wegnehmen und unter Ersetzung von Wasser ein schönes Bleiweiss zurücklassen.

Will man Natronlauge anwenden, so bereitet man davon für den Niederschlag von allemal 5 Theilen Bleizucker eine Lauge von 2 Theilen krystallisirtem kohlensaurem Natron,  $\frac{1}{2}$  Theil Kalk und 16 Theilen Wasser in bekannter Weise, und lässt dieselbe durch den Niederschlag, nachdem derselbe auf einem Filtrum gesammelt und mit Wasser ausgewaschen worden ist, filtrirend durchgehen, wäscht ihn darauf völlig mit Wasser aus und lässt ihn trocknen.

Da aber das Bleiweiss sich auch etwas in der Natronlauge auflöst, und ausserdem dasselbe einen unanswaschbaren Gehalt an Natron bekommt, so wählt man zur Herstellung eines völlig reinen Bleiweisses jedenfalls Ammoniakliquor. Der Niederschlag von allemal 2 Theilen Bleizucker bedarf zu seiner Verwandlung einer Mischung von 1 Theil des officinellen Ammoniakliquors und 3 bis 4 Theilen Wasser, und die Behandlung mit dieser Mischung ist dann ganz dieselbe, wie die mit Natronlauge.

Auf diese Weise erhält man aus allemal 3 Theilen Bleizucker durchschnittlich 2 Theile Bleiweiss, welches, wie Hager hinzufügt, bei Anwendung von Ammoniakliquor stets der Formel  $3\text{Pb}\ddot{\text{C}} + \text{PbH}$  zu entsprechen scheint (demnach also das bekanntlich von Stratingh geheimnissvoll fabricirte Bleiweiss repräsentirt).

Für die so zweckmässige Bereitung von *Emplastrum Cerussae* mit dem durch Fällung hergestellten kohlensauren Bleioxyd dürfte aber eine solche Verwandlung in wahres Bleiweiss wohl nicht vorher erforderlich seyn, indem dabei ja die zu viele Kohlensäure von selbst ausgetrieben wird, wenn man nur das gefällte kohlensaure Bleioxyd völlig durch Auswaschen von essigsaurem Kali oder essigsaurem Ammoniak befreit anwendet. (Inzwischen ist diese Verwendung doch sehr beschränkt, indem das Bleiweisspflaster nur noch wenig gebraucht wird).

*Plumbum aceticum.* Die Verbindungen zwischen Essigsäure  $= \text{C}^4\text{H}^6\text{O}^3$  oder  $\text{A} = 637,92$  und Bleioxyd  $= \text{Pb} = 1394,0$  sind von Löwe (Journ. für pract. Chem. XCVIII 406) einer genau prüfenden Revision unterworfen worden, um dadurch die Unsicherheiten zu beseitigen, welche über die Verbindungen von 1 Atom Es-

sigsäure mit mehr als mit 1 Atom Bleioxyd auch nach den Untersuchungen von Berzelius, Wittstein (Jahresb. für 1844 S. 109), Schindler etc. noch übrig geblieben waren.

Es hat sich dabei herausgestellt, dass bis auf Weiteres nur die 3 Verbindungen:  $\text{Pb}\bar{\text{A}}$ ,  $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$  und  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  als sicher nachweisbar angenommen werden können, die übrigen aufgestellten Verbindungen:  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}^2$  und  $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$  aber als nicht existirend zu betrachten sind, wie solches von  $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$  auch schon Wittstein nachgewiesen hatte.

Jene 3 Bleisalze, welche bekanntlich in Wasser und die beiden ersteren auch in Alkohol leicht löslich sind, werden in ihren Lösungen durch salpetersaures Kali in essigsames Kali und in die entsprechenden salpetersauren Salze von Bleioxyd umgesetzt, wovon die beiden basischen so schwer löslich sind, dass sie sich bei dem Vermischen niederschlagen, und durch die Analyse dieser Niederschläge bestimmte Löwe die Zusammensetzung der in den Lösungen vorhanden gewesen basisch essigsauren Bleisalze.

Aus der Abhandlung hebe ich nun folgende, eine pharmaceutische Bedeutung habende Verhältnisse hervor:

1. *Plumbum aceticum neutrale* =  $\text{Pb}\bar{\text{A}}$  oder krystallisirt  $\text{Pb}\bar{\text{A}} + 3\text{H} = 2369,36$  ist der allgemein und wohlbekannte *Bleizucker*. Derselbe setzt sich in einer Lösung mit salpetersaurem Kali wohl in essigsames Kali und salpetersaures Bleioxyd um, aber da letzteres bekanntlich in Wasser nicht schwer löslich ist, so erfolgt nur dann eine krystallinische Ausscheidung desselben, wenn die Flüssigkeit zu concentrirt ist und nicht die zur Lösung hinreichende Menge von Wasser besitzt. — Der einfacheren Uebersicht wegen lasse ich hier jetzt erst das für die Pharmacie nur ein beiläufiges Interesse gewährende

2, *Plumbum aceticum bibasicum* =  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  folgen. Diese Verbindung erzeugt sich: a) wenn man die Lösung von 1 Atom Bleizucker (z. B. 6 Theile) mit 2 Atomen ganz reinem Bleioxyd (7,06 Theilen) bis zur völligen Lösung desselben behandelt, welche sowohl kalt als auch, wiewohl etwas rascher, in der Wärme erfolgt, und kann ich es dabei als selbstverständlich voraussetzen, einerseits dass man bei der Behandlung die Luft auszuschliessen hat, weil die Kohlensäure derselben sonst kohlen-saures Bleioxyd aus der Lösung ausfällen würde und anderseits dass, wenn man gewöhnliche Bleiglätte verwendet, von dieser so viel mehr angewandt werden muss, als wie dieselbe bekanntlich kohlen-saures Bleioxyd und andere fremde Körper enthält, wovon auch das kohlen-saure Bleioxyd nicht von dem Bleizucker angegriffen wird, und zur richtigen Erzielung einer Auflösung der Verbindung =  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  ist es überhaupt räthlich, in allen Fällen einen Ueberschuss von Bleioxyd anzuwenden, weil dieser nicht schadet, indem damit, wie schon Wittstein fand und jetzt auch Löwe sicher nachgewiesen hat, keine weitere Lösung von Bleioxyd und also auch nicht die Bildung eines basischeren Salzes als  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  erzielt werden kann. b)

wenn man eine Lösung von Bleizucker in Ammoniakliquor so eintröpfelt, dass der letztere im Ueberschuss vorhanden bleibt, also wenn man allemal 5 Volumen einer bei  $+ 12$  bis  $15^\circ$  gesättigten Lösung von Bleizucker in 1 Volum Ammoniakliquor von 0,960 unter Schütteln eingiesst, und das Resultat ist dasselbe, auch wenn man die Menge von Ammoniakliquor noch ansehnlich vermehrt. Setzt man aber umgekehrt das Ammoniak allmählig zu dem Bleizucker, so bekommt das auch dann entstehende  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  eine Beimengung von Bleioxydhydrat dadurch, dass das Ammoniak da, wo es zuerst hinkommt,  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  erzeugt, was sich dann mit noch unberührtem Bleizucker in  $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$  umsetzt, und dass das nachfolgende Ammoniak aus diesem das Bleioxydhydrat abscheidet, was aber wieder mit Wasser zu entfernen ist, indem sich darin das  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  löst, während das Oxydhydrat darin ungelöst bleibt. Ein  $\text{Pb}^6\bar{\text{A}}$  kann daher nicht existiren, sondern nur ein Gemisch von  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  und  $3\text{Pb}^2\bar{\text{H}}$  gewesen sein.

Beide nach a) und b) erhaltenen Lösungen enthalten nur  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  und geben daher durch Vermischen mit Salpeter krystallinische Ausscheidungen von dem entsprechenden salpetersauren Bleisalze  $= \text{Pb}^3\bar{\text{N}} + \bar{\text{H}}$ .

Das Salz  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  ist gegen Kohlensäure sehr empfindlich, in Wasser schwer löslich und setzt sich aus der nach b) mit Ammoniak versetzten Bleizuckerlösung daher sehr bald von selbst und aus der nach a) erhaltenen Lösung erst nach einer gewissen Verdunstung nach dem Erkalten reichlich ab und zwar in seideglänzenden concentrisch gruppirten Nadeln, die nach Wittstein  $= \text{Pb}^3\bar{\text{A}} + \bar{\text{H}}$  sind. Von Alkohol wird es dagegen wenig oder nicht aufgelöst, so dass man es damit auch aus einer Lösung in Wasser ausfällen und dadurch selbst von dem folgenden basischen Salz, wenn sich dasselbe damit gemengt oder daneben in einer Lösung befinden sollte, scheiden kann. Kali- und Natronlauge scheiden daraus  $\text{Pb}^2\bar{\text{H}}$  ab.

3. *Plumbum aceticum monobasicum*  $= \text{Pb}^2\bar{\text{A}}$  wird erzeugt: a) wenn man eine Lösung von 1 Atom Bleizucker (z. B. 6 Theile) mit 1 Atom reinem Bleioxyd ( $= 3,5$  Theile) bis zur völligen Auflösung behandelt, und auch hier ist es erforderlich sowohl bei der Behandlung die Luft oder vielmehr die sonst Bleiweiss erzeugende Kohlensäure derselben auszuschliessen, als auch von gewöhnlicher Bleiglätte so viel mehr anzuwenden, als dieselbe Bleiweiss etc. enthält, jedoch hier nicht in einem unnötig grösseren Ueberschuss, weil dieser natürlich sonst eine entsprechende Menge von  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  hervorbringen würde. b) Wenn man Bleizucker und das vorhergehende  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  zu gleichen Atomgewichten in Wasser auflöst, worauf die Lösung in Folge der dann stattfindenden Ausgleichung von  $\text{Pb}\bar{\text{A}}$  und  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  zwei Atome  $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$  enthält. c) Wenn man eine Lö-

sung von Bleizucker mit nur so viel von entweder Ammoniakliquor oder von Kali- und Natronlauge versetzt, dass dadurch genau die Hälfte der Essigsäure des Bleizuckers gebunden werden kann.

Alle 3 Flüssigkeiten enthalten dann nur  $= \text{Pb}^2\bar{\text{A}}$  und geben daher mit Salpeter vermischte krystallinische Ausscheidungen, welche das entsprechende salpetersaure Salz  $= \text{Pb}^2\bar{\text{N}}$  sind und mit Kali- oder Natronlauge eine Ausscheidung von Bleioxydhydrat  $= \text{Pb}^2\bar{\text{H}}$ .

Das  $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$  ist aber so leicht in Wasser und in Alkohol löslich, dass man es aus den Lösungen in Wasser nicht durch Alkohol ausscheiden kann (sollte durch den Alkohol nach längerem Stehen eine krystallinische Ausscheidung erfolgen, so würde diese nur einen Gehalt von  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}}$  ausweisen), und dass dieselben erst nach starkem Einengen zur Krystallisation gebracht werden können. Wie das  $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$  dann anschießt, hat Löwe nicht angegeben, und er bemerkt nur, dass es ihm unbegreiflich erscheine, wie Thénard dasselbe in Blättchen erhalten zu haben angebe.

Aus diesen und einigen anderen gleich nachher anzuführenden Resultaten folgert nun Löwe, dass der sogenannte *Bleiessig* oder der nach Pharmacopoen officinelle

*Liquor Plumbi subaceti* meist nur eine Lösung von  $\text{Pb}^2\bar{\text{A}}$  sey, gemengt mit etwas neutralem essigsäurem Bleioxyd, je nach den angewandten Verhältnissen von Bleizucker und Bleioxyd und je nach der Behandlungsweise derselben, und glaubt er daher die folgende Bereitungsweise eines constanten Bleiessigs auch für Apotheken als zweckmässig empfehlen zu können:

Man löst 1 Theil reines neutrales essigsäures Bleioxyd in 4 bis 5 (für den officinellen Liquor natürlich in den von Pharmacopoen geforderten) Theilen reinem und kohlenstoffsaurem Wasser auf, setzt 2 Theile  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}} + \text{H}$  dazu, und bewirkt dann auch dessen Lösung in einem verschlossenen Gefässe durch Umschütteln und nöthigenfalls in eiligen Fällen durch gelindes Erwärmen. — Das dazu nöthige  $\text{Pb}^3\bar{\text{A}} + \text{H}$  wird erhalten, wenn man allemal 100 Volumen einer bei mittlerer Temperatur gesättigten Lösung von Bleizucker mit 30 bis 36 Volumen Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gewicht vermischt und 24 Stunden ruhig stehen lässt. Das verlangte Salz hat sich dann reichlich abgeschieden; man lässt es auf Leinwand abtropfen, wäscht es mit wenig reinem kaltem Wasser nach, presst es zwischen der Leinwand und darauf zwischen Löschpapier, trocknet dasselbe und verwahrt es luftdicht verschlossen.

Allein wie sehr sich auch ein so hergestellter constanter Bleiessig für chemische Zwecke eignen mag, so glaube ich nicht, dass wir ihn ohne Weiteres überall in Apotheken aufnehmen dürfen, indem die verschiedenen Pharmacopoen ungleiche Vorschriften haben und die Producte nach denselben offenbar eben so vielfach verschieden seyn und zum Theil selbst, wie aus dem Folgenden



hervorgehen wird, sehr ungleich auftreten müssen. Als bekannt setze ich hier voraus, dass alle neueren Pharmacopoeen zu diesem Präparat eine Lösung von Bleizucker mit Bleiglätte behandeln lassen, aber in nicht völlig gleicher Art und mit ungleich viel Wasser und Bleiglätte.

Löwe behandelte eine Lösung von 6 Theilen Bleizucker in 30 Theilen Wasser mit 7 Theilen fein geriebener gewöhnlicher Bleiglätte in einer gut verschlossenen Flasche bei mittlerer Temperatur und unter öfterem Durchschütteln, bis der ungelöste Schlamm ganz weiss geworden. In dem dann entstandenen Liquor fand er nur  $\text{Pb}^2\text{A}$ , und dasselbe war auch der Fall, wenn die Behandlung der Mischung 4 Tage lang in einem Wasserbade vorgenommen worden war. Der ungelöste weisse Schlamm war dagegen eine Mischung von dem schwerlöslichen  $\text{Pb}^3\text{A} + \text{H}$ , kohlensaurem Bleioxyd und anderen fremden Substanzen aus der Bleiglätte.

Wurde der so hergestellte und also nur  $\text{Pb}^2\text{A}$  enthaltende Liquor mit neuer Bleiglätte sowohl kalt als warm in ähnlicher Weise hinreichend lange behandelt, so fand sich das  $\text{Pb}^2\text{A}$  darin in  $\text{Pb}^3\text{A}$  verwandelt, und es ist also klar, dass der Liquor je nach der Menge von Bleiglätte und deren Beschaffenheit, je nach der Art und der Dauer der Behandlung und je nach der Menge von Wasser grössere oder geringere Mengen von  $\text{Pb}^3\text{A}$  enthalten kann, dass er aber den grösseren Theil davon in der Ruhe absetzt und verhältnissmässig nur wenig und um so weniger davon aufgelöst zurückhält, je weniger Wasser zu seiner Bereitung gefordert wird. Ein Gehalt an  $\text{Pb}^3\text{A}$  darin kann, wie schon oben erwähnt, durch starken Alkohol daraus ausgefällt und dadurch darin entdeckt werden.

Nun aber können sich 6 Theile Bleizucker schon mit 3,5 Theilen reinem Bleioxyd vollkommen in  $\text{Pb}^2\text{A}$  verwandeln, während Löwe von der Bleiglätte 7 Theile, also doppelt so viel anwandte. Aber so viel kohlensaures Bleioxyd und andere fremde Körper dürfte wohl keine Bleiglätte enthalten, und würde daraus nur folgen, dass von den 7 Theilen Bleiglätte und damit auch von dem Bleizucker eine nicht unbedeutende Menge in Gestalt von  $\text{Pb}^3\text{A}$  in den ungelösten weissen Schlamm über- und damit verloren gehe.

In den neueren Pharmacopoeen finden wir ferner (der einfacheren Vergleichung wegen berechnet) auf 6 Theile Bleizucker nur 4 oder 3 und selbst 2 Theile Bleiglätte gefordert, was wird nun damit hervorgebracht?

Mit 4 Theilen Bleiglätte wird, wenn sie nicht zu schlecht war und wenn gut gearbeitet wurde, ein Liquor mit  $\text{Pb}^2\text{A}$  hervorgebracht werden können, sonst würde er nach Löwe's Angabe ein wenig unveränderten Bleizucker behalten, bei Anwendung von 3 Theilen Bleiglätte würde der Gehalt an Bleizucker noch grösser ausfallen, bei Anwendung von nur 2 Theilen gewöhnlicher Bleiglätte würde er die Hälfte und bei Anwendung von 2 Theilen prä-

parirter Bleiglätte (welche die Preuss. Pharmacopoe fordert) würde er nicht ganz die Hälfte betragen müssen, weil die Hälfte von 3,5 (welche 6 Theile Bleizucker in  $Pb^2\bar{A}$  verwandeln können) 1,75 Theile beträgt.

Offenbar aber haben die neueren Pharmacopoeen, welche auf 6 Theile Bleizucker nur 2 Theile Bleiglätte fordern, die allgemein angenommene Existenz von einem

*Plumbum aceticum sesquibasicum* =  $Pb^3\bar{A}^2$  als eine ausgemachte Thatsache betrachtet, eine Lösung desselben für den wahren Bleiessig genommen und daher die Bildung dieser Verbindung ihren Vorschriften zu Grunde gelegt, dieselbe durch diese auch ziemlich erreicht, indem die 6 Theile Bleizucker dazu nicht 2 sondern  $1\frac{3}{4}$  Theile reines Bleioxyd bedürfen, so dass bei Anwendung von 2 Theilen Bleioxyd der Liquor, wenn die Verbindung  $Pb^3\bar{A}^2$  wirklich existirte, schon eine kleine Menge von  $Pb^2\bar{A}$  enthalten müsste.

Die Existenz der Verbindung  $Pb^3\bar{A}^2$  ist jedoch jetzt durch Löwe in Frage gestellt; Derselbe nimmt sie nicht an, sondern erklärt, wie oben schon angeführt, dass der Liquor in demselben Grade unveränderten Bleizucker enthalte, als man ihn mit weniger Bleiglätte hergestellt habe, wie zur Verwandlung des Bleizuckers in  $Pb^2\bar{A}$  erforderlich sey.

Inzwischen hat Löwe die 6 Theile Bleizucker nicht mit weniger als mit 7 Theilen Bleiglätte behandelt, und daher auch durch Versuche nicht sicher nachgewiesen, was der Liquor enthält, wenn man dazu z. B. nur 4 oder 2 Theile Bleiglätte auf 6 Theile Bleizucker verwendet.

Dagegen hat Löwe die von Wöhler angegebene Bereitung der Verbindung =  $Pb^3\bar{A}^2$  einer experimentellen Prüfung unterworfen, zufolge welcher man Bleizucker schmelzen und dann in einer Temperatur von  $+280^\circ$  erhalten soll, bis er sich in eine weisse, trockne und dem Alumen ustum ähnlich aufgeschwollene poröse Masse verwandelt hat. Es soll dann bekanntlich aus 3 Atomen Bleizucker, ausser dem Krystallwasser, 1 Atom Essigsäure (meist in Gestalt von Aceton und Kohlensäure) weggegangen und der Rückstand also  $Pb^3\bar{A}^2$  seyn. Löwe fand, wie vorauszusehen, das Weggehen von Aceton und Kohlensäure ganz richtig, aber die Untersuchung des Körpers, der nun  $Pb^3\bar{A}^2$  seyn sollte, führte zu einem ganz anderen Resultat, indem er fand, dass er nur  $Pb^2\bar{A}$  und, wenn das Erhitzen länger und stärker geschehen war, entweder nur  $Pb^3\bar{A}$  oder ein Gemenge von  $Pb^2\bar{A}$  und  $Pb^3\bar{A}$  betraf.

Ob aber nach diesen Versuchen die so allgemein angenommene Existenz von einem  $Pb^3\bar{A}^2$  entschieden geläugnet werden kann, muss ich dem Urtheil der Leser überlassen. Mir will es scheinen, wie wenn erst noch weiter gehende Versuche angestellt werden müssten, ehe man sicher sagen dürfte, diese Verbindung =  $Pb^3\bar{A}^2$  existire gar nicht, und da sie gerade ein officinelles Präparat

betrifft, worüber man gegenwärtig schon alle Acten als geschlossen ansah, so wäre es sehr wünschenswerth, wenn diese Versuche nicht lange mehr auf sich warten liessen.

*Emplastrum Lithargyri simplex.* Wegen der Bereitung dieses Pflasters glaubt Graf (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 94) einige erleichternde und daher der Mittheilung werthe Handgriffe gefunden zu haben, die aber wohl jeder aufmerksame und erfahrene Laborant schon selbst einsehen und realisiren dürfte. Sie bestehen in einer Verhinderung des Klümperns der Bleiglätte und zweckmässigen Entfernung der ungelösten Bleiglätte von dem fertigen Pflaster.

Beide practischen Vortheile werden nach ihm einfach und leicht erreicht, wenn man die Bleiglätte mit Wasser als Brei in ähnlicher Art wie Malerfarbe präparirt und diesen Brei dann in das erhitzte Fett einträgt etc. Zu beachten ist dabei nur, dass beim jedesmaligen Eintragen des Breis ein Spritzen entsteht, wogegen man seine Hände zu schützen hat.

Die Bleiglätte löst sich dann völlig auf, und es ist also nun nicht mehr erforderlich, das fertige Pflaster von ungelöster Bleiglätte nach Vorschriften der Pharmacopoeen zu trennen, sei es durch Absetzenlassen und Abgiessen, sei es durch Abschneiden nach dem Erkalten etc., wodurch der Zweck bekanntlich weder genügend noch ohne Verlust erreicht werden kann.

*Jodetum plumbicum.* Die von Schönbein bemerkte grosse Empfindlichkeit eines mit *Jodblei* und Stärkekleister bestrichenen Papiers gegen Sonnenlicht mit Blaufärbung des letzteren ist von Schmid (Poggend. Annal. CXXVII, 493) in Betreff der Bedingungen und des chemischen Verlaufs erforscht worden und hat sich dabei Folgendes herausgestellt:

Trocknes Jodblei zersetzt sich nicht im Sonnenlichte, während sich dasselbe aber im feuchten Zustande dadurch verwandelt, wenn die Luft dabei Zutritt hat, und zwar unter Freiwerden von Jod zu kohlenstoffsaurem Bleioxyd und Bleisuperoxyd. Setzt man das Jodblei bloß befeuchtet dem Sonnenlichte aus, so erfolgt diese Verwandlung sehr langsam, aber ungleich rasch und selbst fast augenblicklich, wenn auch noch Körper vorhanden sind, die das Jod binden können, wie z. B. der Kleister, wiewohl bei deren Gegenwart die Verwandlung in diffusum Lichte auch nicht oder doch nur sehr langsam erfolgt.

Jeannel (Journ. de Pharmac. d'Anvers XXII, 485) hat durch Versuche nachgewiesen, dass 1 Theil Jodblei zu seiner Auflösung 1562,5 Theile Wasser bei + 20° erfordert, also viel mehr, wie chemische Werke gewöhnlich angeben, nämlich 1235 Theile. Während ferner das Jodblei, wie meist angegeben wird, sich ähnlich wie Quecksilberjodid in einer Lösung von Jodkalium auflösen soll, hat Jeannel dasselbe darin ganz unlöslich gefunden, selbst wenn die Lösung des Jodkaliums auch ganz verdünnt ist.

## Bismuthum. Wismuth.

Im vorigen Jahresberichte S. 131 habe ich an die von Vitali & Pedrolì empfohlene Entfernungsweise des Arseniks aus Wismuth die Bemerkung geknüpft, dass ihre Entdeckung nicht ihnen sondern Rieckher zuerkannt werden müsse. Aus einer Notiz, womit Haaxmann die Mittheilung von Vitali's & Pedrolì's Angaben in seiner „Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie 4 Ser. II, 31“ begleitet, erfahren wir nun, dass auch Rieckher nicht die Priorität der Entdeckung gebührt, sondern offenbar J. de Loos, indem derselbe schon 1852 in jener Holländischen Zeitschrift S. 195—203 ungefähr ganz dasselbe Verfahren erfolgreich gefunden hat. Man soll nämlich nach J. de Loos die mit Wismuth gesättigte reine Salpetersäure längere Zeit ruhig stehen lassen, bis die Lösung ganz klar geworden ist und nichts mehr absetzt, und dann soll die von dem Bodensatz abgeklärte Lösung schon frei von Arsenik sein. Inzwischen hatte derselbe auch schon gefunden, dass die Abscheidung des arseniksauren Wismuths sehr beschleunigt werden kann, wenn man der Lösung so viel Wasser zusetzt, als sie bis zur beginnenden Trübung verträgt, was danach ganz mit Rieckher's Angaben übereinstimmt.

Bringt man ein etwa erbsengrosses Körnchen von Wismuth in schmelzende *Phosphorsäure*, so wird, wie Braun (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 282) gezeigt hat, unter Bildung von phosphorsaurem Wismuthoxyd ein entsprechender Theil der Phosphorsäure zu Phosphor reducirt, in Folge dessen ringsum des Wismuthstückchens kleine Phosphorflämmchen hervorbrechen, die sich bis zum Umherschleudern von kleinen glühenden Wismuthpartikelchen steigern können, so dass darin ein recht hübsches chemisches Experiment besteht, wenn man einfach das Vorkommen von Phosphor in der Phosphorsäure demonstrieren will.

*Oxychloretum bismuthicum* =  $\text{BiCl}_3 + 2\ddot{\text{Bi}} + 3\ddot{\text{H}}$  (?). Nach Mielck (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 275) ist das *Wismuthbioxychlorid* in Russland die beliebteste weisse Schminke, wiewohl dort im Handel auch weisse Schminkwürfel feil geboten werden, welche dasselbe oft nur spurweise enthalten. Da nun die dort übliche Bereitungsweise jenes Oxychlorids darin besteht, dass man Wismuth in Salpetersäure bis zur Sättigung auflöst, die Lösung mit vieler Chlornatriumlösung versetzt und dann daraus das verlangte Präparat durch Wasser niederschlägt, diese Darstellung aber ziemlich kostspielig wird, so hat Mielck die folgende, namentlich zur Gewinnung grösserer Mengen angeblich vortheilhaftere Methode ermittelt und empfohlen:

Man löst 5 Theile zerkleinertes Wismuth, unter den für die Lösung in blosser Salpetersäure wohlbekannten Handgriffen durch portionsweises Eintragen, in einer Mischung von 16 Theilen roher Salzsäure von 1,13 bis 1,14 spec. Gew. und 3 Theilen roher Salpetersäure von 1,31 spec. Gew. anfangs unter gelindem und zuletzt

stärkerem Erhitzen auf, giesst die klare Lösung von einem noch rückständigen Gemisch von metallischem Wismuth und glimmerartig krystallisirtem Wismuthoxychlorid klar ab, verdünnt sie mit 40 bis 50 Theilen Wasser, giesst sie nun in 1000 Theile Wasser, wäscht das gefällte Wismuthoxychlorid einige Male aus und lässt es trocken werden. Man erhält 119 bis 124 Theile davon.

Aus der sauren Flüssigkeit kann man, wenn man will, das darin aufgelöst gebliebene Metall als Oxyd durch Kalkmilch fällen, was aber kaum die Mühe belohnen soll.

Bei Operationen im kleineren Maassstabe geschieht das Lösen des Metalls in einem Glaskolben oder einer Retorte. Da aber darin bei Behandlung grösserer Massen das so nöthige häufige Durchschütteln oder Umrühren nicht möglich ist, so wählt man für dieselben entsprechend grosse Töpfe von Porcellan oder Steingut, in welchen das häufige Durchrühren ohne Sorge für ein Durchstossen geschehen kann, und wo möglich mit einem einfalenden Deckel, von dessen Rande die aufspritzende Säure wieder zurücktropfen kann. Zum Füllen grösserer Mengen kann ein hölzernes Fass angewendet werden.

*Bismuthum subnitricum praecipitatum.* Die Prüfung dieses Präparats auf Arsenik im Marsh'schen Apparate betrachtet Glénard (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. I, 217) als eben so zeitraubend und umständlich wie schwierig in der Ausführung, und er empfiehlt daher die Entdeckung des Arseniks auf dessen Verwandlung in Kakodyl  $C^4H^{12}As$  dadurch zu gründen, dass man eine Prise des Präparats auf Platinblech oder einer dünnen Porcellanschale oder in einer Glasröhre der nöthigen Glühhitze aussetzt, um alle Salpetersäure auszutreiben, dann ein stecknadelknopfgrosses Stück von entwässertem essigsauerm Kali hinzufügt, nun wieder angemessen erhitzt und dabei den bekanntlich eben so charakteristischen als übeln Geruch des entstehenden und weggehenden Kakodyls beobachtet. Ist kein Arsenik vorhanden, so erkennt man nur den brenzlich sauren Geruch des sich zersetzenden essigsauren Kali's.

Durch das bis zum völligen Entfernen der Salpetersäure unterhaltene Erhitzen soll sich das arseniksaure Wismuthoxyd zugleich auch zu arsenigsaurem Wismuthoxyd reducirt haben, und soll man daher nach Glénard eine abgewogene (5 bis 10 Grammen) und dann so erhitze Portion des Wismuthpräparats auch in der Weise zu einer quantitativen Bestimmung des Arseniks verwenden können, dass man sie in einer geeigneten kleinen Destillations-Geräthschaft mit ihrer halben Gewichtsmenge trocknen Kochsalzes vermischt, allmählig concentrirte Schwefelsäure dazu fliessen lässt und die dabei anfangs von selbst und nachher durch Erhitzen sich entwickelnden Dämpfe in einer Uförmig gebogenen und mit ein wenig Wasser gefüllten Röhre auffängt. Wenn dann keine Dämpfe mehr übergehen, so enthält das Wasser in der Röhre freie Salzsäure und, wenn Arsenik vorhanden war, auch Arsenikchlorür, in Folge dessen

dasselbe nach dem Herausgiessen und Nachspülen mit reinem Wasser durch Schwefelwasserstoff gelbes Schwefelarsenik abscheidet, was man sammeln, trocknen, wägen und auf Arseniksäure berechnen kann.

Freie Arseniksäure spaltet sich allerdings beim Erhitzen in Sauerstoff und in arsenige Säure, aber arsenigsaures Kali giebt beim Erhitzen bekanntlich (Jahresber. für 1854 S. 86) umgekehrt unter Angabe von metallischem Arsenik arseniksaures Kali. Sind also Glénard's Angaben richtig, so muss sich die Arseniksäure in ihrer Verbindung mit Wismuthoxyd anders, d. h. eben so, wie im freien Zustande, verhalten. Dies verdient untersucht zu werden, um Glénard's Bestimmungsweise von den dadurch bedingten Einwürrfen zu befreien.

Dieses Präparat scheint in Russland viel reichlicher gebraucht zu werden, als anderswo, indem Waeber (Pharmac. Zeitschrift f. Russland V, 20) ein Verfahren zu ermitteln sich bestrebt und nach Auffindung mitgetheilt hat, nach welchem dasselbe zu Pfunden bequem und von constanter Zusammensetzung erhalten werden soll, weil alle früheren Arbeiten von Phillips, Duflos, Herberger, Ullgren, Dulk, Becker und Janssen noch zu keinem genügenden Resultat geführt hätten, indem die von denselben angegebenen Bereitungsweisen von einander abweichend wären und daher auch in der Zusammensetzung verschiedene Präparate liefern müssten, und nur die Vorschrift von Janssen (Jahresb. für 1854 S. 109) soll ein Präparat von constanter Zusammensetzung geben, aber dadurch für die Bereitung grösserer Mengen unausführbar seyn, dass man das dazu dargestellte Salz fein zerreiben müsse.

Die den erwähnten Chemikern hier gemachten Vorwürfe sind aber wohl nur in so fern zutreffend, dass die ersteren Chemiker sich nur bemühten, eine practische Bereitungsweise zu ermitteln, ohne sicher zu wissen und zu erforschen, welche Verbindung das eigentlich ursprüngliche, allgemein erprobte und daher allein nur officinelle Präparat betreffe. Dagegen scheinen mir aber die beiden letzteren Chemiker den Gegenstand doch dadurch wohl ausgezeichnet erschöpft zu haben, dass sie zeigten, welche Verbindungen zwischen Wismuthoxyd, Salpetersäure und Wasser existiren, wie sie alle der Reihe nach sicher bereitet werden können, und welche davon die ursprünglich in Gebrauch gezogene, dann bis in die neueste Zeit angewandte und eben dadurch gewiss von jedem Arzt stillschweigend verstandene, also der wahre Magisterium Bismuthi ist. Man hat sich daher erst klar zu machen, welche Verbindung unter denselben man für das richtige Mittel hält, und dann wird man dazu auch in den Vorschriften dieser beiden Chemiker eine sichere Bereitungsweise finden, ob aber dieselbe nun für die Praxis noch Verbesserungen fähig ist, müssen natürlich weitere Versuche ergeben. Indem ich nun noch darin erinnere, dass nach Becker & Janssen der wahre Magisterium Bismuthi der Formel  $\text{Bi}\text{N}^3 + 3\text{Bi}\text{H}^3$  entspricht, dass aber einige neuere Pharmacopoeen, so viel

mir bekannt, ohne Vorwissen der Aerzte, die Verbindung  $\text{Bi}\ddot{\text{N}}^3 + 2\text{Bi}\ddot{\text{H}}^3$  darzustellen fordern, wollen wir nun sehen, wie Waeber das officinelle Präparat zusammengesetzt ansieht und wie er die Bereitung desselben verbessert zu haben glaubt.

Von seinem Präparat giebt Waeber an, dass es sehr weisse, perlmutter- bis fast silberglänzende, feine und zarte Schuppen bilde, und dass es nach der Formel  $2(4\text{BiO}^3 + \text{NO}^5) + (\text{BiO}^3 + \text{NO}^5 + 3\ddot{\text{H}})$  zusammengesetzt sey. — Nach seiner Bereitungsweise und Beschreibung kann es jedoch wohl nur  $\text{Bi}\ddot{\text{N}}^3 + 2\text{Bi}\ddot{\text{H}}^3$  seyn, aber die von Waeber aufgestellte Formel passt dazu eben so wenig, wie zu einer anderen wahrscheinlichen Verbindung.

Die angeblich verbesserte Bereitung besteht nun darin, dass man durch Schmelzen mit Salpeter völlig von Arsenik befreites Wismuth in Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht unter den wohlbekannten Regeln und zuletzt mit Unterstützung von Wärme auflöst, die Lösung so weit mit Wasser verdünnt, als sie ohne Trübung verträgt, dann unter Umrühren in ihre 16fache Menge reinen Wassers eingiesst, den entstandenen Niederschlag, nach dem Absetzen und Abgiessen der klaren sauren Lauge, auf ein Filtrum bringt, abtropfen lässt, durchaus nicht auswäscht, sondern mit vielfach zusammengelegten Löschpapier umgeben gelinde auspresst und dann trocknet. Das Papier zu dem Filtrum und zu dem innersten Blatt für das Auspressen muss aus reinem Zellstoff bestehen oder schwedisches Filtrirpapier seyn, weil gewöhnliches Filtrirpapier immer Schwefel enthalten und dadurch der Presskuchen an der Aussenseite eine gelbliche Färbung bekommen soll.

Meiner Ansicht nach liegt in dieser Bereitungsweise nichts anderes Neues, als die Forderung eines schwefelfreien Filtrirpapiers und die Rückkehr zur früheren Bereitung, nachdem man in neuester Zeit zur vermeintlichen Entfernung des Arsens die Bereitung des krystallisirten Salzes empfohlen und in Pharmacopoeen aufgenommen hat. Aber Becker (Jahresb. für 1848 S. 105 und 113 und für 1854 S. 117) hat schon gezeigt, dass in der Herstellung des krystallisirten Salzes kein practischer Vortheil liegt, und dass bei dem Auflösen des Metalls in Salpetersäure ein Erwärmen sehr unzweckmässig ist.

Was Waeber dann noch über die Behandlung des krystallisirten Salzes oder der directen Lösung mit Wasser unter anderen Umständen, namentlich mit Hinzuziehung von Wärme sagt, kann ich als bekannt voraussetzen, aber erwähnen will ich noch, dass er die von dem Präparat abgeschiedene saure Flüssigkeit mit kohlen-saurem Natron auszufällen vorschlägt, um so nebenbei das ebenfalls als Schminke allgemein in Gebrauch gekommene

*Bismuthum carbonicum* zu gewinnen, was besonders schön und voluminös, so wie nach der Formel  $\text{Bi}\ddot{\text{C}} + \ddot{\text{H}}$  zusammengesetzt erhalten werden soll, wenn man die saure Flüssigkeit in eine Lösung von *doppelt* kohlen-saurem Natron bis zum nicht völligen Verbrauch

des letzteren eingiesst, den Niederschlag kalt auswäscht und ohne Wärme trocknet, während der Niederschlag durch gewöhnliches *einfach* kohlensaures Natron viel weniger locker ausfällt und der Formel  $\text{BiCl}$  entspricht, also dasselbe Präparat ohne Wasser ist. — Diese Formeln scheinen mir noch nicht ihre Richtigkeit zu haben, obschon beide Producte in ihrer Zusammensetzung gewiss verschieden sind.

*Bismuthum aceticum.* Nach den früheren Versuchen von Morveau scheidet sich bekanntlich ein nach der Formel  $\text{BiA}^3$  zusammengesetztes *essigsäures Wismuthoxyd* in talkartigen Schuppen ab, wenn man eine concentrirte und erwärmte Lösung von essigsäurem Kali mit einer warmen Lösung von salpetersäurem Wismuthoxyd angemessen versetzt und die Mischung erkalten lässt. Eben so ist es bekannt, dass sich Wismuthoxyd in concentrirter Essigsäure auflöst, dass aber die Flüssigkeit sauer bleibt und nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Als nun Waeber (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 23) genöthigt war, essigsäures Wismuthoxyd darzustellen, scheint ihm das Verfahren von Morveau nicht bekannt gewesen zu sein, indem er angibt, dass er dasselbe auf keine andere Weise zu Stande zu bringen im Stande gewesen wäre, als auf dieselbe Weise, wie man valeriansäures Wismuthoxyd bereite. Er habe daher 3 Unzen Bismuthum subnitricum praecipitatum durch Digestion mit 10 Unzen Ammoniakliquor in Oxydhydrat verwandelt, dasselbe nach dem Auswaschen (nicht auch Trocknen?) fein zerrieben und so lange mit Essigsäurehydrat versetzt, bis kein Aufschwellen mehr sichtbar gewesen sei, wozu fast 3 Unzen Essigsäure nöthig gewesen wären. Zuletzt habe er das voluminös gewordene Pulver mit 3 Unzen Alkohol ausgewaschen und in gelinder Wärme getrocknet.

So erhielt er ein sehr lockeres, zartes, blendend weisses und höchst abfärbendes Pulver, welches nach Essigsäure roch und diese bei gewöhnlicher Temperatur langsam und beim Erwärmen rascher abgab, indem es im gleichen Verhältnisse basischer wurde.

Eine Prüfung auf den Gehalt an Wismuthoxyd, Essigsäure und Wasser hat Waeber damit nicht angegeben, und wahrscheinlich ist es kein neutrales Salz gewesen. Ist aber nun einmal ein so hergestelltes essigsäures Wismuthoxyd angewandt und von Aerzten anerkannt worden, so mag es mit der erwähnten Bereitung sein Bewenden behalten, sonst möge man die Vorschrift von Morveau einmal prüfen, indem sie ein bestimmtes neutrales Salz geben soll. Inzwischen ist dem Ref. eine analoge Bereitung des valeriansäuren Wismuthoxyds nicht bekannt, wie sie Waeber für das essigsäure angibt, sondern nur die von Righini (Jahresb. für 1846 S. 92) und die von Wittstein (Jahresb. für 1848 S. 113).

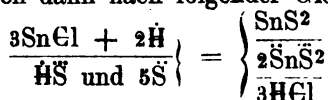
#### Stannum. Zinn.

*Sulfidum stannicum.* Das *Zinnsulfid* oder Musivgold kann nach Kletzinsky (Chemisches Centralblatt X, 368) auf nassem



Wege eben so einfach als schön in der folgenden Weise bereitet werden:

Man löst 4 Theile krystallisirtes Zinnchlorür in einer Mischung von 20 Theilen Wasser und 2 Theilen concentrirter Salzsäure oder 1 Theil Schwefelsäure, erhitzt bis zum anfangenden Sieden, sättigt die Flüssigkeit mit schwefeliger Säure (wozu ungefähr die Menge erforderlich wird, welche 1 Theil Schwefel zu geben vermag). Das Zinnsulfid bildet sich dann nach folgender Gleichung:



und scheidet sich in dem Maasse seiner Bildung ab. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet ist es ein neapelgelbes Pulver, und erhitzt man dieses nun vorsichtig in einem geeigneten Glaskolben unter Ausschluss der Luft bis zu der Temperatur, in welcher es sich sublimirt, aber noch nicht in schwarzes SnS und in S spaltet, so erhält man es in grossen und so feurig goldglänzenden Schuppen, wie nach keiner anderen bekannten Methode.

Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gibt beim Destilliren freie Salzsäure und als Rückstand schwefelsaures Zinnoxid.

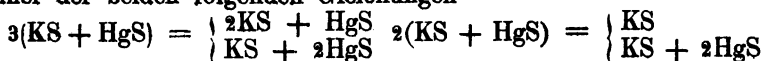
#### Hydrargyrum. Quecksilber.

*Hydrargyrum nitricum oxydulatum.* Der in einer Lösung von *salpetersaurem Quecksilberoxydul* bekanntlich durch Platinchlorid entstehende reichliche Niederschlag ist von Commaille (Compt. rend. LXIII, 553) untersucht worden und hat er sich nach der Formel  $\text{PtCl} + \text{HgCl} + 2\text{H} + 5\text{H}$  zusammengesetzt herausgestellt. Derselbe ist beim ersten Erscheinen blassgelb, wird aber rasch kastanienbraun. Setzt man die Lösung zu dem Platinchlorid und filtrirt wiederholt, so sieht man diese partiellen Fällungen der Reihe nach sich immer langsamer braun färben, so dass sie zuletzt hellgelb sind und sich auch so gefärbt fast vollständig erhalten. Durch Kali und Natron werden diese Niederschläge rasch schwarz. Versetzt man das Platinchlorid heiss mit der Quecksilberoxydullösung, so scheidet sich metallisches Platin aus, und bleibt dieses auch ungelöst, wenn man jenen in der Kälte gemachten gelben Niederschlag mit Salzsäure behandelt. Kochende Salpetersäure löst sowohl den gelben als auch schon braun gewordenen Niederschlag langsam auf. Beim Erhitzen verwandelt sich der gelbe Niederschlag unter Ausgabe von Wasser in metallisches Platin und in ein weisses, stellenweise röthliches Sublimat. In den vorhin erwähnten partiellen Fällungen nimmt der Gehalt an Quecksilber allmählig ab, dagegen der von Platin entsprechend zu.

*Hydrargyrum sulphuratum rubrum.* Bekanntlich erhält man bei der Bereitung des *Zinnober*s nach Kirchhoff's Methode auf *nassem* Wege durch Behandeln von Quecksilber und Schwefel mit

Kalilauge eine Flüssigkeit, welche nach dem Abfiltriren von dem entstandenen Zinnober beim Verdunsten zuerst unterschwefligsaures Kali in Krystallen gibt, und darauf eine aus farblosen und seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse, die nach Brunner's Analyse ein nach der Formel  $KS + HgS + 5H$  zusammengesetztes Schwefelsalz betrifft.

Schneider (Poggend. Annal. CXXVII, 488) hat nun gezeigt, dass sich dasselbe Schwefelsalz auch bildet, wenn man schwarzes Schwefelquecksilber mit einer concentrirten Lösung von Schwefelkalium behandelt und dann in gelinder Wärme verdunstet. Derselbe hat ferner bestätigt, dass dieses Schwefelsalz sehr leicht und unter Abscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber durch Wasser, ja schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzbar ist, und dass es sich unter concentrirter Kalilauge lange Zeit unverändert aufbewahren lässt, dass es sich aber auch unter dieser, wiewohl sehr langsam und erst nach Jahren, wenn man das Präparat damit übergossen luftdicht verwahrt, allmählig in der Weise zersetzt, dass sich dem farblosen Schwefelsalz hell olivengrüne und perlmutterglänzende Krystallblättchen in immer grösserer Menge beigemengen, und diese Krystallblättchen hat Schneider nach der Formel  $KS + 2HgS$  zusammengesetzt gefunden, so dass sie nach einer der beiden folgenden Gleichungen



entstanden sein können, worüber Schneider noch nicht zu entscheiden wagt. Auch dieses, nach dem Sammeln und Auspressen dünne und mit dunkelgelber Farbe durchscheinende Blättchen bildende Schwefelsalz theilt sich mit Wasser sogleich in eine Lösung von Schwefelkalium und in sich abscheidendes schwarzes Schwefelquecksilber. In Betreff anderweitiger Eigenschaften verweise ich auf die Abhandlung.

*Chloretum hydrargyrum.* Ueber das *Quecksilberchlorür* hat ein Apotheker N. (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 317) einige Ansichten vorgelegt, welche gar nicht mehr in dem Sprechsaale der pharmaceutischen Literatur aufgetischt werden sollten, und daher auch gleich von der Redaction jener Zeitschrift die nöthigen Zurechtweisungen erfahren haben. Nachdem er nämlich vorgetragen, wie das auf nassem Wege (durch Fällung eines Quecksilberoxydulsalzes mit Salmiak, Kochsalz etc.) bereitete Quecksilberchlorür rein weiss und durch Auswaschen auch sonst leicht rein zu erhalten sey, während das nach allen gesetzlichen Vorschriften durch Sublimiren von Quecksilberchlorid mit Quecksilber hergestellte Quecksilberchlorür schmutzig gelblich wäre und häufig noch Quecksilberchlorid enthalte, räth er seinen Collegen, wie er selbst, das auf nassem Wege dargestellte Präparat in ihre Officinen einzuführen, um so nette weisse Pulver etc. damit dispensiren zu können.

N. hat selbst gefunden, dass ein auf nassem Wege bereitetes Quecksilberchlorür am Lichte nicht schwarz wird, und hätte er

sich schon daraus selbst sagen sollen, dass das auf dem gesetzlichen Wege bereitete Präparat eine andere Bedeutung habe, als das auf nassem Wege hergestellte, gegen welches, gleichwie auch gegen jedes in anderer, als in der von alten Zeiten her eingeführten Art bereitete Chlorür intelligente Aerzte, der Ansicht von N. entgegen, sicher protestiren werden (vergl. auch Jahresb. für 1854 S. 120).

*Jodetum hydrargyrosus.* Bei der bekannten Reinigung des *Quecksilberjodürs* von Quecksilberjodid mit Alkohol (Jahresb. für 1846 S. 94) hat Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 382) die Erfahrung gemacht, dass der Alkohol fortwährend Quecksilberjodid aufnimmt, das Quecksilberjodür also auch zersetzt wird: in Jodid, was sich auflöst und in metallisches Quecksilber, wodurch das Jodür nach einer gewissen Fortsetzung des Waschens mit Alkohol eine graue Farbe bekommt.

Als er darauf die Bereitung des Jodürs durch doppelte Zersetzung von Quecksilberchlorür und Jodkalium zu gleichen Atomen unter Zusammenreiben mit Wasser versuchte, konnte er keine vollständige Zersetzung des Quecksilberchlorürs erzielen, wohl aber, wenn er für jedes Atom Quecksilberchlorür 2 Atome Jodkalium in Anwendung brachte.

Als er dann in Folge dieser Erfahrung 16 Theile Quecksilber mit 10 Theilen sublimirten Jod und 2 Theilen Alkohol zusammenrieb, das Product nach dem Abdunsten des Alkohols mit einer Lösung von 2 Theilen Jodkalium in 6 Theilen Wasser und darauf mit reinem Wasser völlig auswusch und nun bei  $+ 20^{\circ}$  trocknete, bekam er 24 Theile schön gelbgrünes Quecksilberjodür, welches keine Spur von sowohl Quecksilberjodid als auch von Jodkalium enthielt. Die zum Waschen angewandte Jodkaliumlösung enthielt dagegen Quecksilberjodid aufgelöst.

Frederking hat dieses Verfahren weder besonders empfohlen noch als vortheilhaft erklärt, die Beurtheilung also jedem Practiker überlassen. Zweckmässiger, wie das Waschen mit Alkohol, ist sie, wie leicht einzusehen, jedenfalls, und vortheilhaft wird sie aber wohl nur dann seyn, wenn man jedesmal das Jodkalium wieder für neue Anwendungen fähig macht, z. B. wenn man daraus das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff fällt, filtrirt, den überschüssigen Schwefelwasserstoff durch Erwärmen entfernt, exact mit Kali sättigt und verdunstet.

#### Argentum. Silber.

*Argentum purum.* Wegen der Reduction des Chlorsilbers gibt Hirschberg (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 71) an, dass wenn Mohr in seinem Commentar zur Preuss. Pharmacopoe die Methode des Schmelzens mit kohlensaurem Natron wegen gewisser Uebelstände der Reduction durch Zink auch nachsetze (wie solches übrigens schon häufig genug von Anderen geschehen ist), ihm aus seiner Praxis doch Fälle erinnernlich seien, wo eine Reduction durch

Schmelzen mit kohlen saurem Natron von Werth gewesen wäre, allerdings unter Beihülfe von Borax. Durch den Borax soll nämlich das Aufspritzen und Versplittern von kleinen Metallkugeln an den Seitenwänden des Tiegels ganz umgangen werden, wenn man der Mischung von Chlorsilber und kohlen saurem Natron etwas Borax zusetzt, das Gemenge in ein, am besten etwas bauchiges Medicinglas schüttet, dieses in einem hessischen Tiegel mit Sand umgibt und nun bis zur Reduction und zum Zusammenfließen des reducirten Silbers feuert. Wahrscheinlich tragen hier aber auch die glatten Wände des Glases das Wesentlichste für das Zusammenfließen der zerstreuten Metallkugeln zum Regulus etwas bei.

Bewirkt man die Reduction des Chlorsilbers durch Zink, so rath Hirschberg ein vollständiges Auswaschen des schwammig reducirten Silbers an, weil man damit sonst einen schwefelgelben Höllenstein bekomme.

Endlich erinnert Hirschberg an die sehr einfache Reductionsmethode, nach welcher man das zu einem platten Kuchen zusammengeschmolzene Chlorsilber unter öfterem Befeuchten mit Wasser auf einer Eisenplatte liegen lässt, bis es völlig zu einem Silberschwamm reducirt worden ist, den man nur noch mit verdünnter Salzsäure und darauf mit Wasser auszuwaschen braucht.

Um das Silber aus photographischen Rückständen eben so einfach als billig zu gewinnen, gibt Monkhofen (Polyt. Centralblatt S. 471) die folgenden Verfahrensweisen an:

Aus *alten Bädern*: Dieselben werden filtrirt und mit Ammoniakliquor bis zur Wiederlösung des dadurch zuerst entstehenden Niederschlags versetzt. Nun leitet man schweflige Säure hinein oder setzt statt derselben unterschwefligsaures Ammoniak dazu und erwärmt eine Stunde lang, worauf man alles Silber metallisch und völlig rein abgeschieden findet, um es jetzt nur noch abzufiltriren, abzuwaschen etc.

Aus *Waschwassern*: Man fällt daraus das Silber mit einer Kupferplatte, löst es dann in Salpetersäure auf und behandelt die Lösung eben so wie vorhin, mit Ammoniakliquor etc.

Aus *Papieren*: Dieselben werden eingeäschert, die Asche mit Salpetersäure ausgezogen und die Lösung mit einer Kupferplatte etc. wie vorhin behandelt.

Aus *Chlorsilber*: Dasselbe kann sofort mit Ammoniakliquor behandelt und die Lösung, wie oben, mit unterschwefligsaurem Ammoniak erwärmt werden.

Die Fällung mit dem unterschwefligsauren Ammoniak liefert, wenn es nicht alt und verdorben ist, kalt in 24 und warm in  $\frac{1}{2}$  Stunde chemisch reines Silber. — Sollte man davon nicht auch bei dem Reduciren des Chlorsilbers in Apotheken eine vortheilhafte Anwendung machen können?

*Argentum nitricum fusum*. Ein Höllenstein, der von Landerer (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 206) aus Frankreich bezogen worden war, zeigte sich im Aeusseren so glänzend schwarz,

dass er ihn genauer prüfte, wobei es sich herausstellte, dass er mit einer Schicht von Schwefelsilber überzogen war, wahrscheinlich in der Weise, dass man die fertigen Stangen in einer Atmosphäre von Schwefelwasserstoffgas eine gewisse Zeitlang hatte verweilen lassen. Diese Behandlung ist allerdings ungebührlich, aber wenn Landerer die Chirurgen beschuldigt, dass dieselben ohne vernünftige Gründe einen stark geschmolzenen und dabei bekanntlich durch Silberoxyd gefärbten Höllenstein verlangten, so ist dieses nicht richtig, indem wir schon lange wissen, dass ein weisser Höllenstein viel mürber und zerbrechlicher ist, als der gefärbte, und dass sie diesen letzteren deshalb vorziehen (Jahresber. für 1855 S. 106), vielleicht aber wohl ohne den chemischen Grund davon zu wissen.

Landerer hat ferner ein von einem Photographen aus Frankreich bezogenes salpetersaures Silberoxyd (krystallisirtes?) untersucht und darin, ausser etwas Kali, 18 Proc. Zinkoxyd gefunden, was er mit Fug für eine Verfälschung erklärt, indem eine solche Menge davon nicht hineinkommen könne, wenn man das Silber dazu durch Zink aus Chlorsilber in einer auch ungeschickten Weise reducirt hätte (Jahresb. für 1857 S. 118 und für 1858 S. 131).

Eine schon früher vorgekommene Verfälschung des Höllensteins, nämlich mit salpetersaurem Kali, scheint auf's Neue wieder aufzutreten, indem Andrae (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 140) angiebt, dass ihm ein aus dem französischen Handel bezogener Höllenstein einen Gehalt von 9,97, also nahezu 10 Proc. Salpeter herausgestellt habe. Dieser Höllenstein zeigte sich schon durch sein äusseres Ansehen und seine schwere Zerbrechbarkeit verdächtig. Derselbe war nämlich im Ansehen glanzlos und dem Porcellanbisquit ähnlich.

Die Prüfung geschah auf die Weise, dass er den Höllenstein in seinem gleichen Gewicht Wasser löste und die Lösung mit der 4 bis 6fachen Volummenge Alkohol von 0,852 versetzte und den dadurch sich dann ausscheidenden Salpeter wog. Besser prüft man aber wohl durch Ausfällung des Silbers mit Salzsäure und Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit, und wahrscheinlich würde sich der Gehalt an Salpeter dadurch noch etwas grösser herausgestellt haben, weil der Salpeter doch nicht ganz unlöslich in Alkohol ist.

*Argentum nitricum crystallisatum.* Commaille (Compt. rend. LXIII. 553) hat den reichlichen Niederschlag untersucht, welchen *salpetersaures Silberoxyd* in einer Lösung von Platinchlorid hervorbringt und gefunden, dass er eine Verbindung von Chlorsilber und Platinchlorür =  $\text{AgCl} + 2\text{PtCl}$  ist. Dieser Niederschlag ist gelb gefärbt (die darüber stehende ebenfalls gelbliche Flüssigkeit entfärbt sich nach längerem Stehen oder gleich beim Erhitzen völlig) schwärzt sich nicht im Sonnenlichte, wird aber im zerstreuten Lichte langsam grau. Ammoniak zieht daraus Chlorsilber aus und lässt Platinchlorür zurück. Salzsäure regenerirt damit wieder eine Lösung von Platinchlorid unter Abscheidung von Chlorsilber.

## Aurum. Gold.

*Aurum metallicum.* Zum Auflösen des *Goldes* hat Nicklés (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 340 und IV, 187) verschiedene neue Lösungsmittel gefunden.

Als solche sind hier zunächst Lösungen von *Superchloriden* und *Superbromiden* in Aether zu erwähnen, namentlich von Mangansuperchlorid und Mangansuperbromid, und es ist leicht einzusehen, dass sich diese dabei zu einem in Aether unlöslichen Chlorür oder Bromür reduciren und sich als solche ausscheiden, während Goldchlorid oder Goldbromid mit den ihnen eigenthümlichen Farben gelöst bleiben. Lösungen von Eisenchlorid und Eisenbromid wirken jedoch nicht auf Gold.

Wie schon bekannt, so wirkt Jod unter gewöhnlichen Umständen, wie auch Nickles gefunden hat, nicht auf Gold ein, wirken aber Druck oder eine höhere Temperatur oder Sonnenlicht mit, so bildet sich nach seinen Versuchen Jodgold. Ebenso bildet sich eine Lösung von Jodgold oder Bromgold, wenn man das Gold mit einer Lösung von Eisenjodid oder Eisenbromid in Aether behandelt. Jodwasserstoffsäure löst Gold auf, wenn man ein Superoxyd oder Aether hinzubringt. Bromwasserstoffsäure wirkt unter diesen Umständen nicht auf Gold.

Nach Weltzien (Compt. rend. LXIII, 519) löst Salzsäure das Gold auf, wenn man Wasserstoffsuperoxyd hinzufügt, und die dann entstehende Lösung enthält nur Goldchlorür.

*Aurum oxydatum.* In der Meinung, dass die Menge von Wasser, welche das Goldoxyd =  $\text{Au}$  zu einem Hydrat binden kann, in Gestalt dessen dasselbe bekanntlich früher auch wohl als Arzneimittel angewandt worden ist, noch nicht bestimmt worden sei, hat Wittstein (Vierteljahresschrift für pract. Pharmacie XV, 21) diese Lücke auszufüllen gesucht.

Er bereitete das Hydrat auf die Weise, dass er eine verdünnte Lösung von Gold in Königswasser mit überschüssiger Magnesia usta  $\frac{1}{2}$  Stunde lang gelinde digerirte, den aus Goldoxydhydrat und der überschüssigen Magnesia gemengten Niederschlag abfiltrirte, völlig auswusch, durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure von Magnesia befreite, wieder auswusch und bei gewöhnlicher Temperatur trocknen liess.

Das so erhaltene Goldoxydhydrat zeigte sich nach der Formel  $\text{AuH}^3$  zusammengesetzt.

Ich habe hier die sonst wohl bekannte Bereitung des Goldoxydhydrats speciell angegeben, weil Figuier (Jahresbericht für 1845 S. 144 und für 1847 S. 164) das Goldoxydhydrat in anderer Weise bereitet und theils =  $\text{AuH}^8$  und theils =  $\text{AuH}^{10}$  befunden hat, so dass es daher wohl möglich wäre, dass das Goldoxyd je nach der Bereitung ungleich viel Wasser chemisch bindet, wiewohl Figuier's Formeln gerade kein wahrscheinliches Ansehen haben.

Die Magnesia scheidet übrigens nicht alles Gold ab, so dass man, wenn das ungefällte Gold nicht verloren gehen soll, das Filtrat mit Salzsäure ansäuern und das Gold darauf mit Eisenvitriol metallisch ausfällen muss. Auch wäre es nach dem, was ich im vorigen Jahresberichte über das Verhalten des fein zertheilten Goldes gegen Salpetersäure angeführt habe, wohl möglich, dass die mit Salpetersäure bewirkte Lösung der Magnesia auch ein wenig Gold aufgenommen haben könnte, so dass man sie ebenfalls nicht ungeprüft und eventuell nicht unausgebeutet beseitigen sollte.

## D. Pharmacie organischer Körper.

### 1. Allgemeine Verhältnisse.

In der Jodwasserstoffsäure hat Mills (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. II, 153 und III, 319) ein eben so einfaches als vortreffliches Mittel entdeckt, um die sogenannten

Nitroverbindungen zu ihren ursprünglichen Materialien, z. B. Nitroglycerin zu Glycerin, Knallmannit zu Mannit etc. zu reduciren. Für die officinellen Körper der Art werde ich diese Reduction, so weit sie bei denselben bereits wirklich mit der Jodwasserstoffsäure ausgeführt worden ist, specieller vorlegen. Bemerken will ich hier nur noch im Allgemeinen, dass man die Nitroverbindungen für die Reduction mit einer Jodwasserstoffsäure von 1,5 bis 1,7 spec. Gewicht mehr oder weniger und höchstens auf  $+100^{\circ}$  zu erhitzen hat, dass sich dabei die Jodwasserstoffsäure spaltet in Jod, was sich ausscheidet, und in Wasserstoff, der sich mit der Säurestufe des Stickstoffs in den Nitroverbindungen umsetzt einerseits zu Wasser, was theils in einer hinreichenden Anzahl von Atomen zur Regeneration der ursprünglichen Materialien eintritt und theils ausgeschieden wird, und anderseits entweder zu Stickoxyd oder zu Ammoniak, und will es dabei so ganz den Anschein gewinnen, dass  $\ddot{N}$  in den Nitroverbindungen existirt, bei denen der Wasserstoff ausser Wasser nur Stickoxyd =  $\ddot{N}$  erzeugt, aber  $\ddot{N}$  oder  $\ddot{N}$  in denen, bei welchen der Wasserstoff ausser Wasser das Ammoniak =  $NH^3$  hervorbringt; denn dass nicht alle Nitroverbindungen, wie man meistens annimmt,  $\ddot{N}$  oder  $\ddot{N}$  einschliessen, sondern offenbar auch  $\ddot{N}$ , dafür spricht wohl schon ganz entscheidend das von Guignet (Jahresb. für 1864 S. 197) gefundene Verhalten der Schiesswolle =  $C^{12}H^{14}O^7 + 3\ddot{N}$  gegen Ammoniak, welches damit viel salpetersaures Ammoniak erzeugt, was doch nicht stattfinden könnte, wenn  $N$  oder  $\ddot{N}$  darin enthalten wäre.

Ob eine Nitroverbindung  $\ddot{N}$  oder  $\ddot{N}$  und  $\ddot{N}$  enthält, würde man also aus den Zersetzungsproducten derselben mit Jodwasserstoff vielleicht sicher erfahren können.

## 2. Organische Säuren.

*Entstehung der organischen Säuren.* Darüber hat Persoz (Annal. de Ch. et de Phys. 4 Ser. VII, 323) eine sehr interessante Abhandlung herausgegeben, worin er die chemische Constitution und die damit im Zusammenhange stehende Bildung der organischen Säuren nach einem ganz neuen und seiner Ansicht nach völlig begründeten Princip vorlegt, und welche daher noch so ganz der speculativ forschenden Chemie angehört.

*Acidum formicicum.* Auf die im vorhergehenden Jahresberichte, S. 139, mitgetheilten Erfahrungen über die practische Hervorbringung der *Ameisensäure* aus Oxalsäure hat Lorin (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. II, 292) die Resultate von Versuchen folgen lassen, welche derselbe auf Veranlassung von Berthelot in dem Laboratorium desselben anstellte, um die

*Aether der Ameisensäure* mit verschiedenen Aetheroxyden für ihre, namentlich technische Verwendung (Jahresb. für 1852 S. 182) viel einfacher und billiger herzustellen, als solches bisher möglich war, und ist ihm dieses angeblich auch vortrefflich und zwar dadurch geglückt, dass er die Erzeugung der Aether mit der der Ameisensäure zu einer Operation vereinigte, indem er diese Säure im Bildungsmomente auf die verschiedenen Alkohole einwirken liess, um sich damit in Wasser und die jenen Alkoholen entsprechenden Säure-Aether umzusetzen.

In der Praxis versetzt man also die Lösung der Oxalsäure in Glycerin mit dem Alkohol, dessen Säure-Aether man darstellen will, und man erhält diesen dann einfach durch Destillation der Mischung. Da allemal 2 Atome Oxalsäure nur 1 Atom Ameisensäure liefern, so setzt man auf jene Quantität von Oxalsäure auch nur 1 Atom von dem Alkohol zu, besser etwas weniger, weil sich eine geringe Menge von Oxalsäure der Verwandlung entziehen kann, um den Aether gleich möglichst frei von dem Alkohol zu erzielen. Zweckmässig ist es, wenn man die Mischung anfangs vorsichtig und so erhitzt, dass die Dämpfe immer wieder condensirt werden und zurückfliessen können, und die eigentliche Destillation nicht eher zu beginnen, als bis die Oxalsäure in der Mischung völlig verwandelt worden ist. Die Reinigung des übergegangenen Säureäthers geschieht schliesslich in der gewöhnlichen Weise.

Nach diesem Verfahren bekam Lorin z. B. mit Amyl-Alkohol nahezu eben so viel

*Ameisensaures Amyloxyd* =  $C^{10}H^{22}O + C^2H^2O^3$ , als er von dem Amyl-Alkohol angewandt hatte.

Stinde (Polyt. Centralblatt 1866, S. 1399) bereitet den Ameisenäther für den Handel (d. h. zur Fabrikation von Rum, Arac, Wein etc.) auf die Weise, dass er eine Mischung von 9 Pfund Stärke und 29 Pfund Braunstein (der wenigstens 85 Proc. Superoxyd enthält) mit einer erkalteten Mischung von 28 Pfund Schwe-



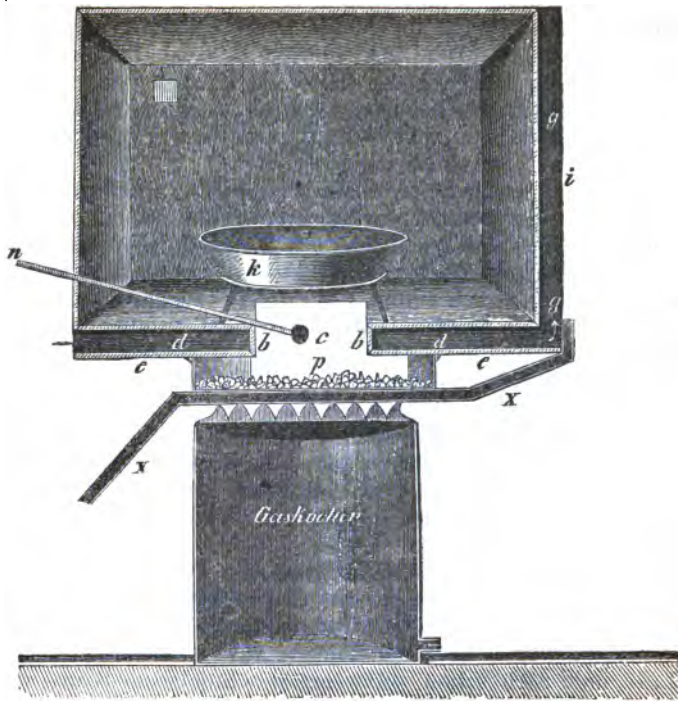
felsäure, 5 Pfund Wasser und 15 Pfund 84procentigem Alkohol übergiesst und destillirt das Gemisch in einem geeigneten Apparat mit denselben Vorsichtsregeln, wie bei der Ameisensäure, und ist die Destillation einmal vorsichtig in den Gang gebracht, so geht sie auch hier, wie bei jener, von selbst und bis zur gänzlichen Ueberführung des Ameisensäure-Aethers vor sich, so bald nur der Apparat die gehörige Construction dazu hat, und treibt man, wenn die Selbstdestillation aufhört, noch etwas durch Erhitzung über, was man aber mit Natron sättigt und durch Abdunsten zu ameisen-saurem Natron verarbeitet, weil es zu viele freie Ameisensäure enthält.

Die von selbst übergegangene Flüssigkeit ist der Ameisenäther des Handels; er enthält etwas freie Ameisensäure und etwas unveränderten Alkohol, die man wohl noch daraus entfernen könnte, die ihn aber zu den erwähnten technischen Anwendungen eher zweckmässiger als schlechter machen sollen.

Hier ist also die Erzeugung des Ameisenäthers mit der der Ameisensäure in eine Operation vereinigt, gleichwie im Vorhergehenden nach Lorin, aber welche Erzeugung der Ameisensäure dazu die vortheilhaftere ist, ob also direct aus Oxalsäure mit Alkoholen oder aus Stärke etc. darüber kann natürlich nur die Praxis im Grossen entscheiden.

*Acidum benzoicum.* In einer käuflichen, schwach gelblich grauen und daher noch nicht völlig reinen, auf nassem Wege bereiteten *Benzoessäure* hat Casselmann (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 357) auf die Weise einen Gehalt an Zimmtsäure gefunden, dass er eine Lösung derselben mit der Lösung von übermangansaurem Kali versetzte, worauf sogleich der charakteristische Geruch nach Bittermandelöl (vergl. Jahresb. für 1861 S. 34) auftrat. Er ist daher der Ansicht, dass ein solcher Gehalt wohl öfterer gefunden werden dürfte. Darin liegt eine Aufforderung an die Apotheker, ihre vorrätliche Benzoessäure darauf zu prüfen.

Für die *Bereitung* der Benzoessäure aus der Benzoe durch Sublimation hat Brauns (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 214) einen augenscheinlich noch zweckmässigeren Apparat, wie Matekowitz nach Wittstock (Jahresb. für 1858 S. 139), erprobt und für Operationen im Kleinen als auch im Grossen empfohlen, weil er in beiden Fällen in Rücksicht auf Quantität und Qualität sehr gute Resultate hat erzielen lassen, und weil er einen an dem Wittstock'schen Apparate noch vorhandenen Mangel abhilft, welcher darin besteht, dass die Abkühlung und Condensirung der Benzoesäure wegen der kalten Luft, die durch die zwei seitlichen Löcher in den Raum zwischen den beiden Böden des Auffange-Apparats eindringt, nur unvollkommen erreicht wird. — Der neue Apparat stellt sich in der folgenden Figur vor:



Derselbe besteht aus einer dünnwandigen, 12<sup>zoll</sup> hohen, 16 bis 18 Zoll breiten und 12 Zoll tiefen Holzkiste. In der Mitte des Bodens befindet sich ein 4eckiges Loch C von 5 Zoll Durchmesser, welches durch 1 Zoll lange Seitenwände b b mit einem zweiten Boden zusammenhängt. Dieser zweite Boden ist mit dem eigentlichen Boden der Kiste ausserdem noch an den Breitseiten durch Holzleisten d d dicht verbunden. Auf der rechten Seite ragt der äussere Boden e e etwa  $\frac{3}{4}$  Zoll hervor und trägt auf beiden Seiten mit der Kiste fest verbunden  $\frac{3}{4}$  Zoll breite Leisten g g; diese beiden Leisten werden nun mit dem äusseren Doppelboden e e durch ein dünnes Blech i verbunden, so dass der mit der Atmosphäre in Verbindung stehende Luftraum zwischen den Doppelböden mit dem zwischen diesem Blech und der Wand des Condensationsraums communicirt. Innerhalb der Kiste wird über die 4eckige Oeffnung C ein Dreifuss von Glas gestellt und auf diesen wiederum eine Porcellanschale k von 10 Zoll Durchmesser, um zu verhindern, dass die am Deckel der Kiste sich ansetzenden Krystalle in den Benzoegegraben p zurückfallen. Ungefähr  $1\frac{1}{2}$  Zoll über dem oberen Boden der Kiste wird ein Thermometer n schräg eingesteckt, damit derselbe auf der Wand der 4eckigen Oeffnung C aufliegend die Temperatur  $1\frac{1}{2}$  Zoll über dem Benzoeharze angebe. Um den Gang der Operation genau zu beobachten, sind in den 2 langen senk-

rechten Wänden des Condensationsraums 2 4eckige kleine Lucken angebracht, die durch angeklebte Glasscheiben geschlossen sind. Zur Aufnahme des grob zerkleinerten Benzoecharzes dient ein flacher, 10 Zoll im Durchmesser haltender Grapen von Eisenblech P, welcher unterhalb der 4eckigen Oeffnung C vermittelt Papierstreifen an den Boden e angeklebt wird. Die Benzoe wird etwa  $\frac{1}{2}$  Zoll hoch in dem Grapen flach ausgebreitet.

Dieser Grapen steht in einem Sandbade, welches in der folgenden Weise hergestellt worden ist: Ueber einem Gasofen legt man ein  $1\frac{1}{2}$  Fuss breites Eisenblech x, welches in der Mitte oberhalb des Gaskochers horizontal, links, wo die Luft in den Doppelboden einströmt, nach unten geneigt ist, rechts ist es nach oben zu gebogen, damit es etwa 1 Zoll über dem Anfang der Blechwand i hervorrage. Hiedurch wird bewirkt, dass bei Anwendung des Apparats die Blechwand i erwärmt wird, diese gibt aber schnell die Wärme an die Luft zwischen derselben und der Kistenwand ab. Diese Luft, hierdurch leichter gemacht, steigt in die Höhe und saugt kalte Luft nach, die unter dem Kistenboden fortstreichend diesen abkühlt. Das oben erwähnte Blech x wird mit Sand bedeckt und auf diesen der Grapen so gestellt, wie solches die Zeichnung andeutet.

Mit diesem Apparat kann man die Wärme constant unterhalten und die Operation genau controliren. Nach mehrfachen Beobachtungen gehen die Operationen am besten von Statten, wenn das Thermometer n über der Benzoe auf  $+ 100^\circ$  stand, und bei  $+ 124^\circ$  fand sich schon ein wenig geschmolzener Säure vor. Bei  $+ 100^\circ$  wurden mit diesem Apparate in 3 bis 4 Stunden durchschnittlich 10,5 bis 11 Procent einer tadelfreien, glänzend weissen und grossblättrigen Säure aus der Benzoe erzielt, und wenn also der Wittstock'sche Apparat 20 bis 22 und selbst 25 Procent geliefert hat, so muss darin damals eine ganz vorzügliche Benzoe bearbeitet worden seyn.

Dass aber der neue Apparat den Gehalt an Säure aus der Benzoe möglichst vollständig liefert, wurde dadurch constatirt, dass Brauns die bei der Sublimation zurückgebliebene Benzoeharzmasse nach 2 Methoden auf nassem Wege behandelte, und dass er dadurch nur noch 1 Procent Benzoesäure daraus abzuschneiden vermochte.

*Acidum tartaricum.* Ueber die schon oft ventilirte Frage: ist Weinsäure eine einbasische Säure =  $C^4H^4O^5$  oder eine zweibasische Säure =  $C^8H^8O^{10}$ ? sind von Frisch (Journal für pract. Chemie XCVII, 278) einige Versuche angestellt worden mit Resultaten, welche dem in neuester Zeit von den meisten Chemikern angenommenen zweibasischen Character der Säure nicht günstig erscheinen, sondern ihr vielmehr das Attribut einer sogar vierbasischen Säure vindiciren.

Zu dieser Erforschung wählte Frisch zunächst das schon früher von Schwarzenberg dargestellte und dem allbekannten

Brechweinstein =  $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{S}b + C^4H^4O^5)$  völlig analog zusammengesetzte weinsaure Wismuthoxyd-Kali =  $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{B}i + C^4H^4O^5)$ , weil dasselbe schon bei  $+ 100^\circ$  in ein analoges Salz übergeht, wie es Berzelius aus dem Brechweinstein erst bei  $+ 200^\circ$  bekam. Beide Salze zeigen sich nämlich nach dieser ungleichen Erhitzung den Formeln

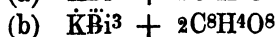
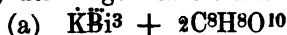


entsprechend zusammengesetzt, woraus Berzelius für den Brechweinstein den Schluss zog, dass die Weinsäure in beiden einfachen Salzen  $H^2O$  oder 1 Atom aus dem Complex der Weinsäure gebildetes Wasser verloren habe, welches sie sich aber wieder zu der ursprünglichen Säure incorporiren könne, weil er bei der Analyse des auf  $+ 200^\circ$  erhitzten Brechweinsteins nicht die Säure  $C^4H^2O^4$  sondern die Weinsäure =  $C^4H^4O^5$  wieder bekam. Für das Wismuthsalz würde daher im Sinne von Berzelius' Ansicht ganz dasselbe anzunehmen seyn, die Bildung der Säure =  $C^4H^2O^4$  aber darin schon bei  $+ 100^\circ$  erfolgen.

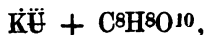
Nimmt man die Weinsäure =  $C^4H^4O^5$  für eine zweibasische Säure, so haben wir ihr Atom durch die Formel  $C^8H^8O^{10}$  oder =  $C^8H^4O^8 = 2\dot{H}$  und die beiden Salze nach dem Erhitzen (das Antimonsalz bis zu  $+ 200^\circ$  und das Wismuthsalz bei  $+ 100^\circ$ ) am einfachsten durch die Formeln



auszudrücken, und nach der letzteren Formel fand auch Frisch das bis zu  $+ 100^\circ$  erhitzte Wismuthsalz zusammengesetzt. Wie schon Schwarzenberg fand nun auch Frisch, dass sich dieses Wismuthsalz mit Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt, und als er dann diese Zersetzungsweise gründlich verfolgte, fand er, dass das Wasser nur saures weinsaures Kali aufgelöst enthielt ohne Spur von Wismuthoxyd, und dass das ungelöste angeblich basische Salz nach dem Trocknen bei  $+ 100^\circ$  (a) und bei  $+ 200^\circ$  (b) den folgenden Formeln



entsprach, wonach er es als ein zweibasisches Salz betrachtet. — Dann bereitete Frisch in ähnlicher Weise wie beim Brechweinstein, aus Weinstein und Uranoxyd ein Doppelsalz und fand dasselbe nach der Formel



zusammengesetzt, die wir auch =  $(\dot{K} + C^4H^4O^5) + (\ddot{U} + C^4H^4O^5)$  schreiben können, um deutlich zu erkennen, dass sie völlig der des Brechweinsteins entspricht.

Nun stellte Frisch ein schon von Erdmann und von Heintz erhaltenes Salz der Weinsäure mit 4 Atomen Bleioxyd dar, jedoch in einer anderen Weise, welche die Annahme der Bildung eines

basischen Salzes ausschliesst, nämlich dadurch, dass er saures weinsaures Kali mit der Lösung von Bleizucker 8 bis 12 Stunden lang kochte und das dann gebildete ungelöste Bleisalz analysirte, wobei er es nach der Formel  $Pb^4 + C^8H^4O^8$  zusammengesetzt fand. Durch ein nicht so lange fortgesetztes Kochen hatte sich ein Bleisalz von der Formel  $Pb^3 + C^8H^6O^9$  gebildet.

Endlich so hat Frisch noch folgende Salze dargestellt:  $Zn^4 + C^8H^4O^8 + H$ ,  $Ba^2 + C^8H^8O^{10} + H$  und  $Ca^2 + C^8H^8O^{10} + H$ .

Ob aus diesen Resultaten die vierbasische Beschaffenheit der Weinsäure folgt, möge jeder Leser selbst daraus auffassen. Für unsere pharmaceutische Praxis hält Ref. es für einfacher, nach wie vor die Weinsäure mit  $C^4H^4O^5$  und dem Atomgewicht = 825,44, das Kali mit der Formel  $KO$  oder  $K$  und dem Atomgewicht = 588,86, den Brechweinstein mit der Formel  $(K + C^4H^4O^5) + (Sb + C^4H^4O^5) + H$  oder kürzer  $KT + SbT + H$ ; und in gleicher Art auch andere weinsaure Salze auszudrücken, indem diese Formeln positiv ausweisen, was wir in Händen haben, und lasse es dahin gestellt seyn, welche Veränderungen die weinsauren Salze beim Erhitzen etc. erfahren und welche Erklärung man darüber für gut findet.

*Acidum citricum.* Die Erfahrung der Citronensäure-Fabrikanten, dass auch der citronensaure Kalk, wie er aus dem Saft der Citronen hergestellt wird, um dann die reine krystallisirte *Citronensäure* daraus zu bereiten, einer Zersetzung unterworfen ist, hat Perret (Bullet. de la Soc. chimique 1866) zu Versuchen veranlasst, die Kalkerde dabei durch Magnesia zu ersetzen, und zwar angeblich mit gutem Erfolg. Natürlich geschieht die Behandlung des Citronensafts mit der Magnesia in der Wärme, um die unlösliche citronensaure Magnesia (Jahresb. für 1865 S. 113) hervorzubringen. Aber wie dann die Citronensäure aus diesem Salz wieder abgeschieden werden soll, ist nicht angegeben worden. Hager, welcher diese angebliche Verbesserung in seiner „Pharmac. Centralhalle VII, 209“ mittheilt, ist der Meinung, dass diese Abscheidung doch wohl nur mit Salzsäure geschehen könne, indem man die zuletzt noch in den Mutterlaugen zurückbleibende Citronensäure mit Magnesia wieder in das schwerlösliche Salz verwandele, so dass am Ende darin nur noch Chlormagnesium übrig bleibe (vergl. Jahresb. für 1863 S. 130).

Bei der Citronensäure kommt es ferner in neuerer Zeit nicht selten vor, dass in den Krystallstücken kleine dunkle Partikelchen von metallischem Blei einsitzen, die man schon beim genaueren Ansehen darin bemerken kann, offenbar hineingekommen durch die Gefässe von Blei, worin man das Krystallisiren im Grossen auszuführen angefangen hat, was also der Beachtung zu empfehlen ist. Dieser Gehalt ist auch schon anderweitig bemerkt worden, und so sandte mir der aufmerksame Apotheker Ommen auf Nordernei vor einiger Zeit solche Krystalle zu, worin die Bleipartikelchen

deutlich zu sehen waren. Natürlich wird dadurch eine Prüfung auf citronensaures Blei, was man an den Krystallen direct nicht sehen kann, in bekannter Weise nicht ausgeschlossen.

*Acidum lacticum.* Das über die *Milchsäure* Mitzutheilende betrifft für dieses Mal nur die sogenannte

*Milchsäure-Gährung.* Bekanntlich (Jahresb. für 1844 S. 135) findet diese Gährungsart, so wie auch die unmittelbar darauf folgende

*Buttersäure-Gährung* statt, wenn man Glucosine (Jahresb. für 1858 S. 152 oder andere Kohlehydrate, welche sich unter denselben Umständen zunächst in Glucosine verwandeln, dem gleichzeitigen Einfluss von Käse und Kreide aussetzt, und hat man der Kreide keine andere Function dabei zugeschrieben, als dass sie die aus den Glucosinen entstehende Milchsäure und später Buttersäure neutralisire, weil man glaubte, dass diese Säuren, wenn davon eine gewisse Menge entstanden, die weitere Gährung verhinderten. Bechamp (Compt. rend. LXIII, 451) glaubt nun einen anderen Grund dieses für die Gährung nothwendigen Zusatzes der Kreide gefunden zu haben. In der Kreide selbst will er nämlich unter einem Mikroskop nicht allein unorganische Reste von mikroskopischen Geschöpfen erkannt haben, sondern auch ganze Generationen von noch lebenden Organismen, welche er

*Microzyma Cretae* nennt, und welche viel kleiner, als wie alle bisher bekannt gewordenen, sein sollen. Dieselben Organismen will er ferner als Begleiter anderer Fermente, in gewissen Mineralwässern und in cultivirten Erdbohnen aufgefunden haben. In mit Wasser angerührter Kreide sollen sie unter einem Mikroscope als zahlreiche, glänzende und in lebhaft zitternder Bewegung befindliche Punkte erscheinen. Bei einer weiteren Prüfung hinterliess die Kreide beim Auflösen in Salzsäure 1,15 Proc. Rückstand, der wiederum aus 90,36 Proc. Mineralstoffen, 2,47 Proc. Wasser und 7,17 Proc. organischer Substanz gemengt war, und welcher bei der Elementar-Analyse 1,053 Proc. Kohlenstoff, 0,74 Proc. Wasserstoff und 0,128 Proc. Stickstoff auswies, welche Grundstoffe als von den lebenden Organismen herrührend betrachtet werden.

Diese lebenden Organismen sollen einerseits fähig sein, sich von den verschiedenartigsten organischen Substanzen zu ernähren, und anderseits das kräftigste Ferment betreffen, was also auch als solches bei der Milchsäure-Gährung eine so wesentliche Rolle spielt, wie sie Béchamp aus den Resultaten der folgenden Versuche nachgewiesen zu haben glaubt:

Zunächst machte er eine Mischung eines aus 20 Grammen Stärke und 420 Grammen Wasser bereiteten Kleisters mit 30 Grammen Kreide und 4 Tropfen Kreosot, und eine zweite Mischung derselben Art aber, anstatt mit Kreide, mit reinem künstlichen kohlensauren Kalk. Am folgenden Tage waren beide Mischungen noch unverändert, am dritten Tage die mit künstlichem kohlensauren Kalk auch noch, aber die mit Kreide bereits schon ganz flüssig,

und nun ging diese letztere mit Entwicklung von Kohlensäure und Wasserstoff in Gährung über, nach welcher sie Alkohol, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure enthielt, worauf sie aber erst nach  $1\frac{1}{2}$  Jahren geprüft wurde.

Dann machte Béchamp eine Mischung von Rohrzucker, Kreide und Kreosotwasser, und nach etwa 6—7 Wochen enthielt dieselbe ebenfalls Alkohol, Essigsäure, Milchsäure und Buttersäure, während unter diesen Umständen mit reinem künstlich bereiteten kohlen-sauren Kalk diese Producte nicht entstanden, wenn dabei die Luft abgeschlossen war; inzwischen soll es Fälle geben, wo das Kreosot die Gährung nicht verhindert, und daraus zu folgern sein, dass in der Luft auch Organismen existiren, welche selbst in Kreosotwasser leben können.

Die angestellten und mit ihren Ergebnissen vorgeführten Versuche mögen immerhin thatsächlich richtig sein, dass aber die angeblich in der Kreide aufgefundenen lebenden Organismen keine nothwendige Bedingung sind, und dass die Abstumpfung der entstehenden Milchsäure durchaus erforderlich ist, folgt schon aus der Erfahrung, dass die Gährung wohl beginnt, aber bald wieder aufhört, wenn man die Säure nicht von Zeit zu Zeit sättigt, und dass man die Kreide auch durch kohlen-saures Natron (Jahresb. für 1844 S. 135) gleichwohl ersetzen kann, es sei denn, dass diese *Microzyma Cretae* auch den Käse begleitet und das eigentliche Milchsäure-Gährungs-Ferment oder Pasteur's Milchsäurehefe (Jahresber. für 1858 S. 138) wäre.

*Acidum uricum.* Wie schon Fritzsche gezeigt hat, scheidet sich aus einer Lösung der *Harnsäure* in warmer concentrirter Schwefelsäure eine

*Schwefelsaure Harnsäure* in ziemlich grossen und derben Krystallen ab. Diese Krystalle sind nun von Löwe (Journ. für pract. Chemie XCVII, 108) genauer untersucht worden. Löwe stellte diese merkwürdige Verbindung auf die Weise her, dass er die in einer Schale auf dem Wasserbade erhitzte Harnsäure allmählig und unter Umrühren mit Schwefelsäurehydrat versetzte, bis sie sich völlig aufgelöst hatte. Nach einigen Tagen der Ruhe hatte sich dann die neue Verbindung reichlich in Gestalt einer derben Krystallmasse daraus abgesetzt. Die immer noch Harnsäure aufgelöst enthaltende saure Lauge darüber wurde nun möglichst davon abfließen gelassen, die Krystallmasse auf porösen und wiederholt gewechselten Thonplatten im Exsiccator liegen gelassen, bis sie völlig trocken geworden war.

Nach den nun damit ausgeführten Analysen ist die schwefelsaure Harnsäure nach der Formel  $C_{10}H_8N_4O_6 + 4H_2S$  zusammengesetzt, während Fritzsche darin gerade doppelt so viel Schwefelsäurehydrat gefunden zu haben angab, jedoch mit dem Bemerkten, dass der Gehalt daran wahrscheinlich zu hoch gefunden sei, zumal die frei anhängende Schwefelsäure sehr schwer davon ganz zu trennen wäre.

Diese schwefelsaure Harnsäure zieht aus der Luft begierig Wasser an und zersetzt sich damit in abgeschiedene Harnsäure und in verdünnte Schwefelsäure. Zugewetztes Wasser bewirkt daher diese Verwandlung sofort. Sie schmilzt ohne Gewichtsverlust schon bei + 60 bis 70° und erstarrt darauf beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Aber bei + 110 bis 115° färbt sich die geschmolzene Verbindung gelblich, indem sich daraus gasförmige schweflige Säure entwickelt. Nach 4stündiger Behandlung in jener Temperatur erstarrte das rückständige Liquidum zu einer dunkelgelben Masse, woraus Wasser noch 41 Proc. Harnsäure abschied und nach einer 12stündigen Behandlung zu einer orangefarbenen und amorphen Masse, woraus Wasser ein gelbes Pulver abschied, mit welchem Löwe verschiedene Versuche anstellte, ohne aber über die chemische Bedeutung desselben völlige Aufklärung zu gewinnen.

Auf der Bildung dieser schwefelsauren Harnsäure beruht nun die kurz vorher (Journ. für pract. Chemie XCVI, 408) von Löwe angegebene

*Bereitung der Harnsäure* aus Peru-Guano, zu welchem Endzweck man 1 Theil englischer Schwefelsäure in einer Porcellanschale auf einem Wasserbade erhitzen und dann 1 Theil des bei + 100° getrockneten und zerriebenen Peru-Guano's in kleinen Portionen und unter Umrühren eintragen soll. Dabei entwickeln sich viel Kohlensäure- und Salzsäuregas, und man erhält den entstandenen Brei so lange auf dem Wasserbade, als sich noch diese Gase daraus entwickeln. Nun verdünnt man ihn mit der 12 bis 15fachen Menge Wasser und lässt die Flüssigkeit ruhig stehen, wobei sich die Harnsäure als ein gelbes Pulver daraus absetzt. Zur weiteren Reinigung kann man dieselbe nach dem Abfiltriren und Auswaschen entweder in Kalilauge lösen und durch Salzsäure wieder ausfällen, oder sie aufs Neue in concentrirter Schwefelsäure auflösen und durch Wasser daraus wieder ausfällen, nun aber mit nur so viel Wasser, dass sie sich gerade daraus niederschlägt, weil sie bei mehr Wasser sonst gelblich ausfällt, indem sich dann auch der Farbstoff wieder mit ausscheidet.

Aus den besseren Peru-Guano-Sorten kann man auf diese Weise 14 bis 20 Procent von einer noch etwas gelblichen, bei + 100° getrockneten Harnsäure erhalten.

### 3. Organische Basen.

*Diagnose organischer Basen.* Das Verhalten des Ammoniaks und 5 organischer Basen gegen mehrere Reagentien ist von Mayer („Americ. Journ. of Pharmac. XXXVII, 209“ und Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 233) geprüft und nach dem Befunde übersichtlich aufgestellt worden:

Das *Ammoniak* in Gestalt von Liquor entfärbt *Kaliumbiodid*, verändert aber dasselbe nicht in Gestalt von Salzen; *Gerbsäure* verändert (soll wohl „fällt“ heissen, indem sich bekanntlich eine



solche Mischung rasch braun färbt) Ammoniakliquor nicht, bringt aber in concentrirten Lösungen von Ammoniaksalzen einen Niederschlag hervor; *Quecksilberchlorid* fällt Ammoniaksalze weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* fällt Ammoniakliquor allein nicht, aber mit einem Zusatz von Kalilauge orangebraun, dagegen eine Lösung von Ammoniaksalzen weissgelb; *Bleizucker* wird durch Ammoniakliquor weiss gefällt; der Ammoniakliquor wird durch *salpetersaures Silber* bräunlich, durch *Goldchlorid* röthlich gelb und durch *Platinchlorid* gelb und in Wasser sehr löslich gefällt.

Das *Trimethylamin* wird sowohl frei, als auch in Gestalt von Salzen durch *Kaliumbijdodid* orange gelb gefällt; *Gerbsäure* bildet nur in neutralen oder alkalischen Salzlösungen einen weissen käsigen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Lösung der Base in Wasser weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* bringt in der Wasserlösung einen im Ueberschuss löslichen Niederschlag, aber in Salzlösungen eine aus blassgelben Krystallen bestehende, lockere, in Jodkalium und Kalilauge leicht auflösliche und durch Wasser zersetzbare Ausscheidung hervor; *Bleizucker* fällt die Wasserlösung weiss, *salpetersaures Silberoxyd* graulich (in Salpetersäure löslich), *Goldchlorid* graulich gelb (in Salzsäure löslich) und *Platinchlorid* gelblich und in Wasser sehr löslich.

Das *Contin* gibt sowohl frei, als auch in Gestalt von Salzen mit *Kaliumbijdodid* einen blass braunrothen und mit *Gerbsäure* einen weisslichen, in Säuren löslichen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Wasserlösung weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* gibt in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze einen gelblichen, im Ueberschuss schwer, aber in Kalilauge leicht löslichen Niederschlag; durch *Bleizucker* wird die Wasserlösung weiss, durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss und bald braun werdend, durch *Goldchlorid* weisslich, in Salzsäure unlöslich, und durch *Platinchlorid* gelblich, auf Wasser schwimmend und darin wenig löslich gefällt.

Das *Nikotin*, in Wasser frei oder in Gestalt von Salzen aufgelöst, gibt mit *Kaliumbijdodid* einen braunrothen, mit *Gerbsäure* einen weissen in Säuren löslichen Niederschlag; *Quecksilberchlorid* fällt die Wasserlösung weiss; *Kalium-Quecksilberjodid* bildet in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze einen gelblichen, im Ueberschuss schwer, aber in Kalilauge leicht löslichen Niederschlag; *Bleizucker* fällt die Wasserlösung der freien Base weiss, *salpetersaures Silberoxyd* erst beim Erwärmen bräunlich schwarz, *Goldchlorid* gelblich, käsig, in Salzsäure unlöslich, und *Platinchlorid* gelblich, in Wasser untersinkend und darin nur wenig löslich.

Das *Lobelin* wird in der Lösung sowohl der freien Base als auch ihrer Salze durch *Kaliumbijdodid* braunroth, durch *Gerbsäure* weiss in Ammoniak löslich, dagegen nicht durch *Quecksilberchlorid* gefällt, aber *Kalium-Quecksilberjodid* bildet darin einen blassgelben, im Ueberschuss oder in Kalilauge wenig löslichen Niederschlag; die Lösung der freien Base in Wasser wird durch *Blei-*

*zucker* weiss, durch *salpetersaures Silberoxyd* weiss, in Ammoniak und in Salpetersäure löslich, durch *Goldchlorid* blassgelb, in Salzsäure unlöslich, und durch *Platinchlorid* gelblich, auf Wasser schwimmend und darin wenig löslich gefällt.

Das *Anilin* in Wasser gelöst gibt mit *Kaliumbijdodid* eine braune Färbung (nach längerem Ruhen auch wohl eine braune Ausscheidung), mit *Gerbsäure* und mit *Quecksilberchlorid* keine Fällung, aber mit *Kalium-Quecksilberjodid* einen weissen Niederschlag, der sich im Ueberschuss und in Jodkalium löst und dann durch Kalilauge wieder erscheint und im Ueberschuss davon aufs Neue gelöst wird; die Lösung des Anilins in Wasser wird durch *Bleizucker*, *salpetersaures Silberoxyd* und *Goldchlorid* nicht gefällt, aber *Platinchlorid* bildet darin einen gelblichen, auf Wasser schwimmenden und in demselben wenig löslichen Niederschlag.

Den Reagentien, wodurch man im Allgemeinen die Gegenwart von organischen Basen erkennen, diese aber dann nicht weiter bestimmt unterscheiden kann, wozu bekanntlich Alkalien, Gerbsäure, Jod, Platinchlorid, Phosphormolybdänsäure, Kalium-Quecksilberjodid etc. gehören, hat ferner Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 82) ein neues und, wie es scheint, sehr beachtenswerthes Reagens hinzugefügt, nämlich das früher von Arppe dargestellte

*Kalium-Wismuthjodid* =  $\text{BiJ}_3 + 2\text{KJ}$  in einer Lösung, die mit überschüssigem Jodkalium versetzt worden ist, und Dragendorff bereitet dieses Reagens auf die Weise, dass er zunächst das Jodwismuth =  $\text{BiJ}_3$  nach Schneider's Vorschrift aus einem innigen Gemenge von 32 Theilen Schwefelwismuth und 47,5 Theilen Jod in einer an einem Ende zugeschmolzenen und mit dem anderen etwa 2 Zoll höher liegenden Ende in eine tubulirte Vorlage mündenden Glasröhre durch ähnliches Erhitzen von Vorn nach Hinten, wie bei einer organischen Analyse, sublimirt darstellte, das dann in der Vorlage condensirte Jodwismuth zerrieb, mit einer concentrirten Lösung von Jodkalium im Wasserbade bis zur Sättigung digerirte, den ungelösten Rest abfiltrirte und das Filtrat mit einem gleichen Volum einer concentrirten Lösung von Jodkalium vermischte.

Dieses Reagens ist eine orangefarbige Flüssigkeit, die sich unverändert aufbewahren lässt, aber nach dem Verdünnen mit Wasser langsam orangefarbige Flocken absetzt, deren Abscheidung jedoch durch ein wenig verdünnter Schwefelsäure verhindert wird. Will man nun mit dieser Flüssigkeit eine Reaction auf organische Basen machen, so löst man von denselben z. B. 1 Milligramm in 10 Cub. Centimeter Wasser mit 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure auf und setzt zu dieser Lösung eine angemessene Menge von dem Reagens. Mit den folgenden Basen:

Coniin	Caffein	Hyoscyamin
Nikotin	Chinin	Delphinin
Morphin	Chinidin	Physostigmin
Narkotin	Cinchonin	Chelidonin

Codein	Atropin	Piperin
Thebain	Aconitin	Curarin
Strychnin	Berberin	Colchicin
Brucin	Bebeerin	

entsteht fast momentan ein flockiger und dem Goldschwefel ähnlich gelbroth gefärbter Niederschlag, der bei keiner jener Basen krystallinisch ist oder wird, der ferner von allen Basen sich beim Erhitzen etwas zusammenballt und dann langsam ganz auflöst, worauf er beim Erkalten theilweise wieder ausgeschieden wird. Beim Strychnin hat sich Dragendorff überzeugt, dass dasselbe vollständig in den Niederschlag übergeht. Eine Analyse der Niederschläge von diesen Basen hat Dragendorff nicht gemacht, aber er hat gezeigt, wie man die Basen daraus auf die Weise abscheiden und gewinnen kann, dass man sie mit Ammoniakliquor oder Kalilauge oder Natronlauge bis zur Zersetzung schüttelt und nun die dadurch freigemachten Basen mit Benzin, oder Amyl-Alkohol oder Aether oder Chloroform durch Schütteln in bekannter Weise auszieht, und zweckmässig ist es, diese Ausscheidung nicht zu lange auszusetzen, weil die Verbindungen der Basen mit dem Wismuth und Jod einer langsamen Selbstzersetzung unterliegen, wie solches ja auch bei den Niederschlägen von Basen mit Kalium-Quecksilberjodid der Fall ist.

So bestimmt für die organischen Basen redende Reactionen, wie z. B. die Phosphormolybdänsäure hervorbringt, gibt jedoch dieses Reagens nicht, indem

Veratrin	Papaverin	Theobromin
Solanin	Narcein	Digitalin

nur eine sehr geringe Trübung damit hervorbringen, und endlich die folgenden Körper:

Ammoniak	Harnstoff	Asparagin
Kali	Alloxan	Hippursäure
Natron	Kreatin	Glycocoll
Propylamin	Kreatinin	Mekonin

gar nicht dadurch gefällt werden.

Was die Empfindlichkeit der Reaction auf die oben genannten Basen mit dem neuen Reagens anbetrifft, so führt Dragendorff nach seinen Versuchen an, dass von *Strychnin*  $\frac{1}{50000}$  Gramm eine schwache und  $\frac{1}{25000}$  Gramm eine deutliche Trübung, von *Brucin*  $\frac{1}{25000}$  Gramm eine schwache Trübung und  $\frac{1}{10000}$  Gramm einen flockigen Niederschlag, von *Atropin*  $\frac{1}{16000}$  Gramm eine schwache Trübung und  $\frac{1}{10000}$  Gramm einen flockigen Niederschlag, von *Morphin*  $\frac{1}{5000}$  Gramm eine schwache Trübung und  $\frac{1}{2500}$  Gramm einen geringen Niederschlag, und vom *Chinin*  $\frac{1}{50000}$  Gramm eine starke Trübung damit hervorbringe.

Zur Vermeidung von Irrthümern ist es endlich nach Dragendorff erforderlich, dass die mit dem neuen Reagens angemessen zu versetzende Lösung 1 Milligramm der Base auf 10 C. C. Wasser und 5 Tropfen concentrirter Schwefelsäure, die letztere also in einem bestimmten Ueberschuss enthält, und dass in der Lösung

auch keine grössere Mengen von Alkohol, Aether und ähnlichen Substanzen vorkommen.

Dragendorff hat ferner auch *Iridiumchlorid-Chlorammonium*, *Iridiumsquesichlorid-Chlorammonium* und *Rhodiumchlorid-Chlorkalium* als Reagentien auf organische Basen angewandt, und es will den Anschein gewinnen, dass weitere Erforschungen darüber auch noch brauchbare Resultate geben könnten, während eine Lösung von Antimonjodid in überschüssigem Jodkalium keinen befriedigenden Erfolg herausstellte.

Ueber die Erkennung und Unterscheidung der giftigen organischen Basen und neutralen Stoffe auf mikroskopischem Wege ferner hat Erhard (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 129—144; 193—202; 283—293; XXVI, 9—20; 129—157) unter Beihülfe von Leibendinger eine eben so interessante als wichtige Untersuchung ausgeführt und mitgetheilt.

Die für diese Untersuchung angewandten Materialien waren aus der Fabrik des Herrn Merck in Darmstadt bezogen und wurden nicht bloss die reinen Substanzen, sondern auch die wichtigsten ihrer Verbindungen mit Säuren untersucht: 1) auf ihre Löslichkeit in Wasser und Alkohol, 2) auf ihre Krystallform unter einem Mikroscope und 3) auf die Beschaffenheit des Rückstandes unter einem Mikroscope, welchen ein Tropfen der Lösung beim Verdunsten auf einer Glasplatte hinterlässt.

Diese Untersuchung geschah bei allen Basen und Salzen derselben a) im durchgehenden Lichte; b) in auffallendem Lichte; c) im polarisirten Lichte; d) bei verschiedenen Temperaturen; e) bei ungleicher Vergrösserung; f) gleich nach der Verdunstung des Tropfens; g) mehrere Tage nach der Verdunstung, und h) die Krystalle mit dem Mikrometeroculare.

Zu diesen Untersuchungen diente ein Mikroskop von Oberhäuser grösster Gattung (grand modèle № 5) mit Camera clara, Polarisations-Apparat, Compressorium, Beleuchtungslinse und Mikrometeroculare.

Für sämtliche Beobachtungen ist nicht bloss speciell das Verfahren angegeben, sondern es sind auch allen denselben die Gesichtsfelder unter dem Mikroscope in schönen Holzschnitten versinnlicht hinzugefügt worden.

Mit diesen Nachweisungen über den Inhalt dieser werthvollen Arbeit muss ich mich hier leider begnügen, weil sie zu umfangreich ist und wegen der so zahlreichen Holzschnitte zu kostspielig werden würde, um sie hier in diesem Jahresberichte unverkürzt aufnehmen zu können, und weil sie nur in ihrer Ganzheit mit allen Einzelheiten und Holzschnitten den, besonders bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen in Betracht kommenden Nutzen gewähren kann, der mit ihr beabsichtigt wurde. Es ist daher recht sehr zu wünschen und zu hoffen, dass der Verfasser dieser Abhandlung und der Redacteur der genannten Zeitschrift einen Separat-Abdruck derselben aus dieser herstellen lassen und in den Buchhandel bringen, um denselben zur bequemen Benutzung allen Denen in

die Hände zu geben, welche derartige Untersuchungen auszuführen haben. Denselben Wunsch habe ich S. 110 in der Pharmacognosie auch wegen einer Arbeit von Deane & Brady über das Opium ausgesprochen.

In № 8 der „L'Union pharmaceutique von 1866“ hat endlich Maury in ähnlicher Art, wie man für unorganische Substanzen die Reactionen derselben tabellarisch so zusammenstellt, um jene aus diesen zu erkennen, die wichtigsten Reactionen der gebräuchlichsten Alkaloide in einer Flüssigkeit, theils wenn nur eins und theils wenn mehrere darin enthalten sind, tabellarisch aufgestellt. Inzwischen glaube ich nicht, dass hiermit bei den Alkaloiden dieselbe Sicherheit erzielt werden kann, wie bei den unorganischen Körpern, und weise ich daher hier auf die Abhandlung hin.

Eine ähnliche, aber beschränktere systematisch-tabellarische Aufstellung ist auch von Kletzinsky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie 1866 S. 100) verfasst und vorgelegt worden.

*Abscheidung und Darstellung organischer Basen.* Zu diesem Endzweck hat Scheibler (Journ. für pract. Chemie LXXX, 211) in der *Metawolframsäure* schon vor 6 Jahren ein Reagens nachgewiesen, welches dann kaum beachtet worden zu seyn scheint (offenbar wegen der beiläufigen Angabe in seiner Abhandlung über die wolframsauren Salze mit unorganischen Basen) sich nun aber bei der Darstellung des Corydalins (S. 101) schon glänzend bewährt hat, in Folge dessen ich Veranlassung habe, über die Bereitung des betreffenden Reagenzes und die allgemeinen Angaben davon nachträglich zu referiren.

Die *Metawolframsäure* betrifft eine in Wasser lösliche Modification von der gewöhnlichen darin unlöslichen Wolframsäure, so dass, wenn man diese letztere mit  $\alpha\text{W}$  bezeichnet, jene mit  $\beta\text{W}$  auszudrücken seyn würde.

Die Metawolframsäure entsteht aus der gewöhnlichen Wolframsäure auf mehrfache Weise und am besten für diesen Zweck, wenn man das Hydrat der Wolframsäure in Natronlauge auflöst, einen Ueberschuss von dem Hydrat zusetzt, nun anhaltend oder so lange kocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr durch Säuren weiss oder gelb gefällt wird, und filtrirt. Das Filtrat ist dann eine Lösung von metawolframsauren Natron, welches beim Verdunsten in schönen Octaëdern krystallisirt, und zur Ausscheidung des Corydalins wandte Wicke eine Lösung dieses Salzes an.

Versetzt man nun eine warme concentrirte Lösung dieses metawolframsauren Natrons mit einer angemessenen Menge von Chlorbarium, so schießt daraus beim Erkalten metawolframsaurer Baryt in schönen, grossen, fettglänzenden und schweren octaëdrischen Krystallen an, und fällt man aus deren Lösung in warmem Wasser den Baryt mit Schwefelsäure genau aus, so ist die abfiltrirte Flüssigkeit eine Lösung von reiner freier Metawolframsäure, und von dieser Lösung sagt Scheibler, dass sie ein vortreffliches Fällungsmittel für alle organischen Basen sey, indem sie sämmtlich dadurch

in weissen Flocken gefällt würden; ferner dass sie in ihrer Empfindlichkeit die Phosphormolybdänsäure übertreffe und z. B. in sauren Lösungen von  $\frac{1}{200000}$  Chinin oder Strychnin noch eine Trübung und nach 24 Stunden eine Abscheidung von Flocken bewirke. Zu diesen Reactionen ist nach Scheibler selbst die freie Metawolframsäure nicht rein erforderlich, sondern man kann auch jedes Salz derselben lösen und die Lösung mit einer Mineralsäure ansäuern, ja auch eine Lösung von wolframsaurem Natron mit Phosphorsäure so lange versetzen, als sich die ausscheidende Wolframsäure noch wieder löst, weil nach seinen Versuchen die Phosphorsäure dem Salz einen Theil der Base entzieht und dadurch ein metawolframsaures Salz erzeugt, was auch mit jeder anderen starken Mineralsäure erfolgt.

Auch hat Wicke anstatt des reinen metawolframsauren Natrons der Einfachheit wegen später eine Lösung von phosphorwolframsaurem Natron mit demselben Erfolge angewandt, die erhalten wird, wenn man die Lösung des rohen metawolframsauren Natrons so lange mit phosphorsaurem Natron versetzt, bis die Flüssigkeit durch Säuren nicht mehr getrübt wird. — Aber bei der Anwendung hat man nach Wicke immer dafür zu sorgen, dass die Flüssigkeit, woraus man damit eine Base fällen will, stark sauer ist und bleibt, weil nur dadurch diese Art der Fällung einen Vorzug vor anderen Fällungsmethoden zu bieten scheine.

Wie dann die Base aus dem Niederschlage mit Kreide abzuscheiden ist, so kann die Bereitung des erwähnten Corydalins als Norm dafür dienen.

Zur Abscheidung, quantitativen Bestimmung und Nachweisung der festen und nicht flüchtigen organischen Basen hat ferner Wagner (Journ. für pract. Chemie XCVII, 510) das folgende und, wie es scheint, alle Beachtung verdienende Verfahren erprobt und sowohl für gerichtlich chemische Untersuchungen als auch zu pharmaceutischen Darstellungen empfohlen.

Man versetzt nämlich die extractive organische Körper enthaltende aber völlig klare Flüssigkeit (z. B. klares Bier, einen filtrirten Auszug von Pflanzentheilen etc.), worin man eine Base entdecken und abscheiden will, angemessen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, wodurch sich die Base niederschlägt (bekanntlich in Gestalt eines kermesfarbigen Substitutionsproducts), besonders wenn man die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert hat. Man lässt absetzen, sammelt den Niederschlag, löst ihn in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron (wodurch die Base von Jod befreit und regenerirt wird), filtrirt, fällt wieder durch überschüssige Jodlösung, sammelt den Niederschlag, löst ihn in etwas überschüssig bleibender schwefliger Säure wieder auf und verdunstet (die Base war also noch einmal in das kermesfarbige Substitutionsproduct und dieses wieder durch die schweflige Säure in Jodwasserstoff und schwefelsaures Salz der Base verwandelt) wobei daher der Jodwasserstoff und die überschüssige schweflige Säure weggehen und die

Base als reines schwefelsaures Salz zurückbleibt, so dass sie dann durch ihre Reactionen sicher nachgewiesen werden oder auch bei Darstellungen grösserer Mengen nach allgemeinen Regeln daraus rein abgeschieden und zu anderen Salzen verarbeitet werden kann.

Bei der Anwendung zu Darstellungen im grösseren Maassstabe kann man natürlich aus der ersten Flüssigkeit, woraus die Base durch Kaliumbijdodid gefällt worden war, durch Verdunsten das Jodkalium wieder gewinnen.

*Ausmittlung und Bestimmung organischer Basen.* Die im vorigen Jahresberichte S. 38 und 142 speciell für Strychnin und Brucin aufgestellte Abscheidung und quantitative Bestimmung erscheint nach weiteren Mittheilungen von Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 77) auch für viele andere organischen Basen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen in gleicher Art anwendbar. Nachdem nämlich Derselbe die Methode von Graham & Hoffmann (durch Uebertragung der Basen auf Kohle und Wiederausziehung aus derselben), von Stas (Jahresb. für 1856 S. 126; für 1857 S. 131, und von Erdmann & v. Uslar (Jahresber. für 1861 S. 146 und 150; für 1862 S. 148) in ihrer Ausführung und in ihren Mängeln besprochen, gibt er nach seinen Erfahrungen der von Erdmann und v. Uslar allerdings den Vorzug, jedoch mit der Abänderung, dass man darin den Amyl-Alkohol durch ein echtes und so beschaffenes Benzin ersetzt, wie ich dasselbe weiter unten beim „Benzinum“ characterisiren werde und im Uebrigen damit völlig gleich verfährt. Auch abgesehen von dem widrigen Geruch und der reizenden Einwirkung auf die Respirationsorgane etc. hat der Amylalkohol einen so hohen Siedepunkt, dass dieser bei Gegenwart von flüchtigen organischen Basen sehr in Betracht gezogen werden muss, und dass er bei einer langsamen Verdunstung möglicherweise auch feuerbeständige Zersetzungsproducte (aus ihm selbst oder aus den organischen Basen?) in Gefolge haben könnte, so dass, wenn man ihn doch wählen würde, die Verdunstung jedenfalls bei Abschluss der Luft vorgenommen werden müsste. Das Benzin dagegen besitzt diese Uebelstände nicht und soll ausserdem noch andere Vorzüge haben.

Bei dieser Gelegenheit bespricht Dragendorff auch noch 1) einige Reactionen des Strychnins, die ich nachher bei dieser Base aufführen werde und 2) die Beschaffenheit der Härchen auf den Brechnüssen, in so fern dadurch in organischen Untersuchungsmassen nachgewiesen werden kann, ob dieselben etwa gefundenes Strychnin als solches oder in Gestalt von Pulvis nucum vomicarum eingeschlossen enthalten. Die Beschaffenheit der Härchen habe ich schon S. 73 im Artikel „Strychnos Nux vomica“ mitgetheilt.

In einer zweiten mit „Ueber Abscheidung von organischen Basen bei forensisch-chemischen Untersuchungen, insonderheit über die Ermittlung des Strychnins“ überschriebenen und in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland V, 85–92“ ganz speciell mitgetheilten Abhandlung, der sich dann von S. 92 bis 104 auch

noch eine ausführliche Untersuchung über die Abscheidung des Atropins (Daturins), Hyoscyamins und Aconitins angeschlossen findet, hat Dragendorff nun schon ganz bestimmt angegeben, welche organischen Basen nach der Methode von Erdmann & v. Uslar, aber mit Benzin (anstatt mit Amyl-Alkohol) sicher ausgezogen erhalten und dann nachgewiesen werden können. Dieselben sind:

Coniin.	Codein.	Aconitin.
Nikotin.	Thebain.	Chinin.
Atropin.	Narkotin.	Chinidin.
Veratrin.	Papaverin.	Cinchonin.

Erforderlich ist es jedoch, das Ausziehen mit Benzin in einer Temperatur von + 50 bis 60° vorzunehmen, wenigstens beim Atropin und namentlich beim Cinchonin, indem dieses letztere z. B. zwar leicht in warmem, aber so schwer in kaltem Benzin löslich ist, dass es aus einer heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt.

Dagegen können die folgenden Basen etc. mit Benzin in gleicher Weise nicht ausgezogen erhalten werden:

Morphin.	Colchicin.	Caffein.
Narcein.	Curarin.	Theobromin.
Solanin.	Berberin.	Piperin u. Cubebin,

weil 1) Morphin, Solanin und Theobromin in Benzin fast ganz unlöslich sind, 2) weil Curarin, Narcein und Berberin aus der Flüssigkeit nicht in das Benzin übergehen und 3) weil Caffein, Colchicin, Piperin und Cubebin schon aus einer nicht zu sauren Flüssigkeit in das Benzin und zwar in die dritte und vierte Extraction so rein übergehen, dass sie beim Verdunsten schon als reine Basen zurückbleiben. (Man würde also diese letzteren 4 verlieren, wenn man die saure Lösung zur Reinigung mit Benzin schüttelnd behandeln, dann die Base darin frei machen und nun erst mit Benzin ausziehen wollte). Wegen des Curarins sehe man auch S. 74 dieses Berichts den Art. „Strychnos gujanensis“ etc.

Ein specielles Referat über diese sehr wichtige und beachtenswerthe Arbeit muss ich übrigens hier der Toxicologie überweisen.

Eine weitere Verfolgung dieser Abscheidung der organischen Basen mit Benzin von Kubly ist in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 457 bis 473“ mitgetheilt worden. Auch sie gehört so ganz in den Bereich der Toxicologie.

*Anilinum.* Die verschiedenen Methoden von Bolley, Nicholson und Gilbee (Jahresb. für 1863 S. 138), das von diesem Anilin derivirende und im Wasser unlösliche

*Anilinblau* durch Behandlung mit einer Schwefelsäure von 1,842 specif. Gewicht bei + 130 bis 150° in die *in Wasser lösliche Modification* zu verwandeln, sind von Vogel (Journal für pract. Chemie XCVII, 87) geprüft worden, und es hat sich dabei herausgestellt, dass man es dadurch nur einem, je nach der Menge von Schwefelsäure, Dauer und Temperatur der Behandlung, ungleich grossen Theil nach in die lösliche Form verwandelt bekommt. Da-



gegen hat er gefunden, dass es durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure seiner ganzen Quantität nach in Wasser auflöslich gemacht werden kann.

Zu diesem Endzweck löst man 1 Theil des unlöslichen Anilinblaus in 8 Theilen rauchender Schwefelsäure auf und setzt die Lösung 6 Stunden lang einer Temperatur von  $+ 130^{\circ}$  aus. Wird dann die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, die Säure mit Natron gesättigt und mit Kochsalz versetzt, so scheidet sich das lösliche Anilinblau daraus ab. Wie es dann aber von den Bestandtheilen der Flüssigkeit völlig befreit werden kann, ist nicht bemerkt worden. Vogel giebt an, dass das Anilinblau durch die Schwefelsäure eine geringe Veränderung erfahren habe und daher nicht mehr so schön blau sey, wie vorher, aber ganz in Wasser löslich. Eine andere Behandlung, als die mit Schwefelsäure, soll nach ihm noch nicht entdeckt worden seyn, um das unlösliche Anilinblau in das lösliche zu verwandeln.

Inzwischen bemerkt Jacobsen (Journal für practische Chemie XCVII, 191) in Bezug auf obige Angaben von Vogel, dass die Bereitung des löslichen Anilinblaus mit rauchender Schwefelsäure wohl noch nicht in der Journal-Literatur mitgetheilt worden wäre, dass sie aber den Fabrikanten nicht mehr unbekannt sey, und dass dieselben nach dem folgenden Verfahren das lösliche Anilinblau darstellten:

Es wird 1 Theil gut ausgetrocknetes Anilinblau mit 4 bis 6 Theilen rauchender Schwefelsäure unter stetem Umrühren auf  $+ 120$  bis  $130^{\circ}$  1 bis 2 Stunden oder so lange erwärmt, bis die Masse als ein gleichförmiger und keine Körnchen von Anilinblau mehr zeigender Syrup erscheint, von dem eine kleine abgenommene Probe mit einer zur Neutralisation der Schwefelsäure mehr als ausreichenden Menge von kohlensaurem Natron in Wasser gebracht und zum Sieden erhitzt sich möglichst ganz auflöst. Dann giesst man das syrupförmige Liquidum in eine grössere Menge von Wasser, erhitzt das Ganze noch einmal kurze Zeit, lässt völlig sedimentiren und sättigt die klar abgeschiedene Flüssigkeit möglichst genau mit kohlensaurem Natron, wobei sich das lösliche Anilinblau daraus abscheidet, was man dann absetzen lässt und nach dem Abgiessen der klaren Flüssigkeit gut auspresst und trocknet.

Ungeachtet ein Theil des Anilinblaus durch die Schwefelsäure dabei zerstört wird und abgesehen davon, dass ein Theil des entstandenen Glaubersalzes in dem löslichen Anilinblau zurückbleibt, weil man dieses wegen seiner Löslichkeit in Wasser nicht auswaschen kann, so erhält man doch mehr lösliches Anilinblau als unlösliches davon angewandt wurde, und hat dieses darin seinen Grund, dass das lösliche Product keine isomerische Modification von dem unlöslichen ist, sondern ganz so, wie unter denselben Umständen der Indigo das bekannte indigoschwefelsaure Natron liefert, ein analoges

*Anilinblauschwefelsaures Natron* betrifft, welche Entdeckung Hofmann gemacht und deren Mittheilung derselbe Jacobsen er-

laubt hat. Je nach der Beschaffenheit des angewandten unlöslichen Anilinblaus und je nach der Vorsicht, mit welcher die Behandlung mit Schwefelsäure geleitet wird, fällt das anilinblauschwefelsaure Natron mehr oder weniger gut, röthlicher oder weniger roth, reiner oder schmutziger im Farbenton aus, und ein völlig rothfreies Nachtblau, wie man solches ohne Schwierigkeit als nur in Alkohol löslich erhalten kann, scheint auf diese Weise nicht darstellbar zu seyn, wenigstens wollte es Jacobsen nicht glücken.

*Morphinum.* Die im Jahresberichte für 1864, S. 174, nach Dragendorff mitgetheilte Reaction auf *Morphin* durch ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure bei Gegenwart von metallischem Kupfer ist von Demselben bei weiteren Versuchen (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 414) als von dem Morphin unabhängig und daher dasselbe nicht kennzeichnend befunden worden, indem die prächtig blaue Farbe auch eben so schön auftritt, wenn man 8 C. C. reiner Schwefelsäure mit 4 bis 6 Tropfen Salpetersäure vermischt, einen Streifen Kupferblech hineinbringt, bis zur starken Gas-Entwicklung erhitzt und nach dem Aufhören derselben ruhig stehen lässt, wobei sich dann in der Mischung allmählig ebenfalls schön königsblaue Streifen entwickeln, ohne dass also Morphin dieselben bedingt.

Die Ursache dieser Färbung sucht Dragendorff in einer ähnlichen Reaction oder einer Verbindung des Stickoxyds mit schwefelsaurem Kupferoxyd, wie sie das Stickoxyd bekanntlich mit Eisenoxydsalzen (Jahresber. für 1856 S. 108) hervorbringt, weil die Färbung beim Erhitzen sogleich verschwindet, und weil schon Desbassins beobachtet hat, das Stickoxydgas, wenn man es in eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol in Schwefelsäurehydrat leitet und davon absorbiren lässt, dieselbe schön blau färbt. Jacquelaïs konnte zwar unter diesen Umständen die blaue Färbung nicht hervorbringen, aber schon Gmelin und nun auch Dragendorff haben sie wieder ganz richtig befunden.

Von der Ansicht ausgehend, dass die Reactionen, welche Morphin bekanntlich mit Jodsäure, Salpetersäure, Mangansuperoxyd, Chromsäure etc. hervorbringt, auf einer Oxydation des Morphins und einer damit zusammenhängenden Reduction des Reagens beruhen, und dass daher auch andere noch nicht angewandte reducirbare Körper vielleicht charakteristische Reactionen auf Morphin geben könnten, versuchte ferner Fröhde (Archiv der Pharmac. CLXXVI, 54) zunächst die *Molybdänsäure* in geeigneter Weise darauf wirken zu lassen, und hat er auch damit eine eben so empfindliche als charakteristische Reaction auf Morphin gefunden.

Für die Verwendung der Molybdänsäure zu diesem Endzweck benutzt man eine Lösung derselben in Schwefelsäurehydrat, welche weder zu stark noch zu verdünnt seyn darf, und welche am zweckmässigsten erhalten wird, wenn man allemal 5 Milligrammen molybdänsaures Natron in 1 Cub. Centimeter Schwefelsäurehydrat = H<sub>2</sub>S auflöst.

Tropft man nun diese Lösung auf festes Morphin, mag dasselbe frei seyn oder in Gestalt von essigsauerm, schwefelsauerm oder salzsaurem Salz vorliegen, so erzeugt sich eine *prächtig violette Färbung*, welche später in Blau und dann in Schmutziggrün übergeht, zuletzt aber fast farblos wird. Diese Reaction ist so empfindlich, dass man durch sie die kleinsten Spuren und selbst kaum bemerkbare Stäubchen von Morphin entdecken kann. Bei deutlicheren Mengen, besonders vom salzsauren Morphin, geht die violette Färbung in Schwarzgrün oder Olivengrün, an einzelnen Stellen in ein schönes Grasgrün über. Besonders schön werden diese Färbungen erhalten, wenn man die Lösung allmählig auf das Morphin oder dessen Salze fließen lässt, oder wenn man eine geeignete Mischung von Morphin so wie dessen Salze und molybdänsauerm Natron tropfenweise mit Schwefelsäurehydrat zusammenbringt.

Man kann das Morphin in Schwefelsäure auflösen und 1 Tropfen dieser Lösung mit 1 Tropfen der molybdänsäurehaltigen Schwefelsäure versetzen, um in kurzer Zeit eine violettrothe Färbung entstehen zu sehen, selbst noch erkennbar, wenn man 4 Milligrammen essigsaures Morphin in 1 Cub. Centim. Schwefelsäure auflöst und von dieser Lösung einige Tropfen mit gleich vielen Tropfen von der molybdänsäurehaltigen Schwefelsäure versetzt.

Bringt man ferner die schwefelsaure Lösung des Morphins auf feste *salpetersaure Salze* (z. B. von Kali, Natron, Silberoxyd und Quecksilberoxyd, aber auch, wiewohl weniger zweckmässig, von Baryt, Strontian etc.), so bildet sich nach einiger Zeit eine blutrothe Zone um das Salzstückchen, eine Reaction, die aber nicht ganz so empfindlich ist, wie die mit der Molybdänsäure.

Bringt man die Lösung des Morphins in Schwefelsäure zu einer Lösung der salpetersauren Salze von Kali, Natron, Silberoxyd und den Quecksilberoxyden, so entstehen je nach der Concentration der Lösungen violette, braunrothe oder braungelbe Färbungen in dem Gemisch, und nimmt man von beiden Lösungen immer nur einzelne Tropfen, so kann man auch mit einer sehr geringen Menge von Morphin sehr viele Reactionen ausführen.

*Kaliumeiscyanid* und *Nitroprussidnatrium* geben sowohl fest als gelöst violett- oder blutrothe Zonen oder Färbungen.

*Zinnoxyd* bekommt beim Befeuchten mit der Lösung des Morphins in Schwefelsäure eine violette Zone.

Fröhde behält sich vor, diese Reactionen, namentlich die mit der Molybdänsäure, auch bei anderen Basen zu verfolgen.

Auf einen eigenthümlichen und nicht leicht erwarteten, aber doch gewiss sehr wichtigen Fall, in welchem man Morphin nachweisen will und dabei auf Schwierigkeiten und Unsicherheiten stossen kann, macht Haselden (*Pharmac. Journ. and Transact.* 2 Ser. VIII, 252) aufmerksam, darin bestehend, dass Nelken einige Bestandtheile (Oel, Gerbsäure, Harz) enthalten, welche mit Salpetersäure und Eisenchlorid ganz ähnliche Reactionen geben, wie das Morphin, und dass man dadurch um so mehr getäuscht werden

könne, als die Nelken so vielfach als Gewürz benutzt würden. — Das kann alles gewiss nicht in Abrede gestellt werden, aber dann könnte man auch wohl noch mehrere andere Dinge auffinden, wodurch eine solche Täuschung vorkommen würde, und wollen wir daher zur Vermeidung irgend einer solchen Täuschung an dem Princip festhalten, nach welchem wir ein Gift, welches wir nachweisen wollen, erst völlig rein isoliren und dasselbe erst dann durch Reactionen constatiren.

*Strychninum.* Die Bereitung des *Strychnins*, wie ich sie im vorigen Jahresberichte, S. 143, nach Bouis, Boutron etc. vorgelegt habe, ist von Wittstein (Vierteljahresschrift XV, 19) praktisch geprüft worden, und hat sie sich dabei so unausführbar herausgestellt, dass derselbe Andere vor deren Anwendung warnt. Die Unausführbarkeit hat ihren Grund in einem so grossen Gehalt an Bassorin in den Brechnüssen, dass dieselben, wenn man sie nach dieser Vorschrift zerkleinert und 2 Stunden lang mit blosssem Wasser kocht, einen so gallertartigen Schleim hervorbringen, wie der Traganth, und der sich weder filtriren und pressen lässt, noch bei mehrtägiger Ruhe absetzt und klärt.

Nachdem ferner Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift f. Russland V, 80) darauf aufmerksam gemacht hat, wie *Strychnin* durch die schon öfter besprochene Reaction mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oder den Superoxyden von Mangan und Blei (Jahresbericht für 1861 S. 151 und für 1862 S. 152) gegenwärtig aus dem Grunde nicht mehr sicher festgestellt werden könne, weil auch das Curarin (Jahresb. für 1865 S. 37) damit eine bis zum Verwechseln ähnliche Färbung hervorbringe, bezeichnet er die Reactionen auf Strychnin mit den folgenden Reagentien als charakteristische: 1) Mit *Kalium-Quecksilberjodid* (Jahresber. für 1863 S. 135 und für 1865 S. 38), welches in einer von Alkohol, Essigsäure und Ammoniak freien Lösung des schwefelsauren Strychnins einen amorphen gelben Niederschlag hervorbringt. 2) Mit *Gerbsäure*, die darin eine weisse amorphe Fällung bewirkt. 3) Mit *Platinchlorid* und *Goldchlorid*, wodurch darin eine grauliche Abscheidung erfolgt, und 4) mit *Chlorwasser*, welches darin einen weissen Niederschlag bildet.

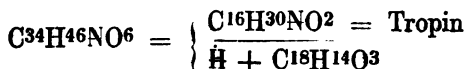
Im Jahresberichte für 1862, S. 154, endlich ist angeführt worden, wie Morphin die Reaction auf Strychnin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure undeutlich machen und ganz verhindern kann. Rodgers (Journ. de Méd. de Bruxelles; Mars 1866 p. 247) rath daher in einem solchen Falle, wo man Strychnin mit Morphin vor sich zu haben glaubt, das vermuthete Gemisch mit Benzin zu behandeln, welches das Strychnin daraus auflöse und beim Verdunsten frei von Morphin zurücklasse, während das Morphin fast ganz unlöslich in Benzin sey und daher ungelöst zurückbleibe.

*Atropinum.* Kruijsse (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmac. 4 Ser. II, 437) hat die verschiedenen Methoden der Darstellung des Atropins aus der Belladonnawurzel einer vergleichenden

Prüfung unterworfen und dabei gefunden, dass man nach der ursprünglichen Vorschrift von Mein sicher ein gutes Resultat erhält und zwar allemal eine Drachme eines reinen und krystallisirten Atropins aus 1 Pfunde Belladonnawurzeln, dieselbe also offenbar den anderen Vorschriften vorgezogen zu werden verdient. Er empfiehlt jedoch die ersteren Operationen darin rasch nach einander auszuführen und, wenn man damit so weit gekommen, dass aus der concentrirten Lösung des schwefelsauren Atropins durch etwas kohlensaures Kali fremde Stoffe ausgeschieden und diese abfiltrirt worden sind, nun in folgender Art fortzufahren:

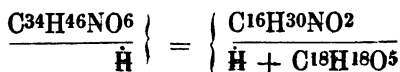
Man vermischt die Flüssigkeit, welche bis dahin von 224 Theilen Belladonnawurzel erhalten worden, mit 2 Theilen Chloroform und einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali, schüttelt die Mischung während einiger Stunden häufig gut durch einander, scheidet das nun Atropin-haltige Chloroform völlig ab, behandelt die Masse noch einmal so mit Chloroform, fügt diese Portion der ersteren zu, destillirt die Hälfte des Chloroforms ab, und lässt die andere Hälfte freiwillig abdunsten. Dabei wird eine bräunlich gelbe, glasartige Masse erhalten, die man nun in Alkohol löst, die Lösung durch Thierkohle (wendet man hier nicht besser frisches reines und noch feuchtes Schwefelblei an?) entfärbt und dann nach dem Filtriren freiwillig verdunsten lässt.

Im vorigen Jahresberichte S. 147 habe ich ferner nach Mittheilung der Resultate, welche Kraut bei einer neuen Erforschung der Verwandlungsproducte vom *Atropin* durch Alkalien und Säuren erhalten hatte, eine kurze vorläufige Notiz von Lossen hinzugefügt, worin Derselbe angibt, dass bei der Zersetzung des Atropins neben dem Tropin nach



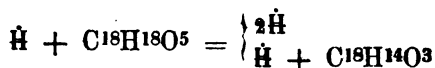
nicht, wie Kraut nur gefunden hatte, bloss eine einzige Säure, nämlich die interessant erscheinende

*Atropasäure* =  $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^3$  entstehe, sondern dass er dabei die Erzeugung von drei Säuren beobachtet habe, und darüber gibt nun Lossen (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVIII, 230) ausführliche und thatsächliche Nachweisungen, woraus klar hervorgeht, dass Kraut's Atropasäure allerdings dabei auftreten kann, dass sie aber kein directes Spaltungsproduct ist, was in ungewöhnlicher Weise aus dem Atropin ohne Mitbetheiligung von Wasser auftreten sollte, sondern dass dabei das Atropin sowohl durch den Einfluss von Alkalien als auch von Salzsäure zunächst nach



mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser umgesetzt wird in das *Tropin* =  $\text{C}^{16}\text{H}^{30}\text{NO}^2$  und in eine neue Säure, welche Lossen

*Tropasäure* =  $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^5$  nennt, und dass erst diese Säure dann durch einen weiteren Einfluss von Alkalien oder von Salzsäure nach



wiederum gespalten wird in 2 Atome Wasser und in den Complex  $\text{H} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^3$ , welcher nun je nach den Umständen in Gestalt von 2 isomerischen Modificationen auftreten kann, nämlich als Kräut's Atropasäure oder als eine nur in den Eigenschaften davon verschiedene Form, welche Lossen

*Isatropasäure* nennt, die erstere vorzugsweise, wenn die Verwandlung des Atropins durch Barythydrat geschieht und diese Isatropasäure vorwaltend, wenn die Verwandlung durch Salzsäure bewirkt wird, und ist es klar, dass diese 3 Säuren: Tropasäure, Atropasäure und Isatropasäure bei der Zersetzung des Atropins neben dem Tropin immer, aber je nach den Umständen in ungleichen relativen Verhältnissen erhalten werden können und müssen, und die Trennung derselben geschieht dann auf folgende Weise:

Hat man das Atropin in der im vorigen Jahresberichte näher angegebenen Art durch mehrstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $+ 120$  bis  $130^\circ$  völlig verwandelt, so findet sich die Masse in 2 flüssige Schichten getheilt: die untere halbflüssige enthält die Säuren und die obere das salzsaure Tropin und einen Theil der Säuren, welche beim Verdünnen mit Wasser daraus auch noch ausgeschieden werden, aber so, dass doch ein Theil der Tropasäure neben dem salzsauren Tropin aufgelöst bleibt. Aus dieser Flüssigkeit kann man dann durch schüttelndes Behandeln mit Aether die Tropasäure ausziehen und durch Verdunsten des Aethers isoliren. Löst man ferner jenes ausgeschieden erhaltene Säuregemisch in einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron und übersättigt dann die Lösung mit Salzsäure, so scheidet sich die in Wasser fast unlösliche Isatropasäure ab, welche man sammelt. Aus der davon abgeschiedenen Kochsalz-haltigen Flüssigkeit werden die beiden anderen Säuren durch Schütteln mit Aether ausgezogen und davon dann beim Verdunsten zurückgelassen, und wird ihr Gemenge mit einem unter  $+ 100^\circ$  siedenden Benzin behandelt, so löst sich darin die Atropasäure, welche nun beim Verdunsten des Benzins krystallinisch zurückbleibt und dann durch Umkrystallisiren mit Wasser weiter gereinigt wird, gleichwie man auch die vom Benzin ungelöste Tropasäure durch Umkrystallisiren mit Wasser reinigt. Die vorhin erhaltene Isatropasäure reinigt man durch Waschen mit wenig Aether, Auflösen in Alkohol, Versetzen der Lösung mit Wasser bis zur milchigen Trübung und ruhiges Hinstellen, wobei sie dann daraus anschießt.

Die *Tropasäure* schießt aus einer heiss gesättigten Lösung in Wasser beim Erkalten in farblosen, prismatischen, concentrisch zu halbkugeligen und blumenkohlähnlichen Massen vereinigten Krystallen an, schmeckt schwach sauer, löst sich in Alkohol, Aether

und in 49 Theilen Wasser von  $+ 14,^{\circ}5$ . Sie schmilzt bei  $+ 117$  bis  $118^{\circ}$ , zersetzt sich dann und ist also nicht flüchtig. Sie bildet mit *Kalk* ein in 4eckigen Tafeln krystallisirendes Salz  $= \text{Ca} + \text{C}^{18}\text{H}^{18}\text{O}^5 + 4\text{H}$  und besitzt sonst alle die Eigenschaften, welche Kraut von seinem atropasäuren Kalk angibt, der es also nicht war. Auch gibt sie mit Baryt und Silberoxyd krystallisirende Salze.

Die *Atropasäure* besitzt alle die Eigenschaften, welche Kraut für seine Säure dieses Namens angegeben hat. Lossen hat sie auch direct durch Erhitzen der reinen Tropasäure mit Baryt hervorgebracht. Mit *Kalk* bildet sie ein Salz  $= \text{Ca} + \text{C}^{18}\text{H}^{14}\text{O}^3 + 2\text{H}$ , welches nicht in Tafeln anschiesst, sondern erst nach einer starken Verdunstung theilweise in kleinen Nadeln auskrystallisirt, worauf der Rest der Flüssigkeit zu einer undeutlichen Krystallmasse austrocknet.

Die *Isatropasäure* unterscheidet sich von der mit ihr isomerischen Atropasäure schon dadurch, dass sie sich in kaltem Wasser fast gar nicht und selbst in siedendem Wasser nur wenig auflöst, dass sie von Aether nur schwierig und auch von Alkohol viel schwieriger aufgelöst wird. Während ferner die Atropasäure bei  $+ 106^{\circ}$  schmilzt und wenig darüber sich sublimirt, kann die Isatropasäure stundenlang auf  $+ 120^{\circ}$  erhitzt werden, ohne dass sie schmilzt oder am Gewicht verliert, und sie schmilzt erst bei  $+ 200^{\circ}$ . Wird ihre Lösung in Alkohol bis zur Trübung mit Wasser versetzt und ruhig gestellt, so setzt sie sich daraus in kleinen mikroskopischen rhombischen Blättchen ab. Dieselbe Säure hat Lossen auch direct aus der Tropasäure durch mehrstündiges Erhitzen mit Salzsäure auf  $+ 140^{\circ}$  erhalten.

*Aethyl-Atropin*  $= \text{C}^{34}\text{H}^{44}, \text{C}^4\text{H}^{10}, \text{NO}^6$  oder Atropin, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Atom Aethyl  $= \text{C}^4\text{H}^{10}$  ausgetauscht worden ist, hat Lossen (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVIII, 239) dadurch dargestellt, dass er eine Lösung von Atropin und Aethyljodür  $= \text{C}^4\text{H}^{10}\text{J}$  in einer Mischung von Alkohol und Aether im zugeschmolzenen Rohre längere Zeit erhitzte, wodurch zunächst

a) *Jodwasserstoffsäures Aethyl-Atropin*  $= \text{C}^{34}\text{H}^{44}, \text{C}^4\text{H}^{10}, \text{NO}^6 + \text{HJ}$  entstand, was sich aus der Flüssigkeit beim Erkalten krystallinisch abscheidet, und woraus er das entsprechende

b) *Chlorwasserstoffsäure Aethyl-Atropin*  $= \text{C}^{34}\text{H}^{44}, \text{C}^4\text{H}^{10}, \text{NO}^6 + \text{HCl}$  durch Behandeln mit Chlorsilber hervorbrachte, dessen Lösung nach dem Abfiltriren des Jodsilbers mit Platinchlorid ein schwerlösliches Doppelsalz  $= (\text{C}^{34}\text{H}^{44}, \text{C}^4\text{H}^{10}, \text{NO}^6 + 2\text{HCl}) + \text{PtCl}_2$  abscheidet und welches mit heissem Wasser zu orangefarbenen Blättchen umkrystallisirt werden kann, und woraus er nun endlich auch eine Lösung des

c) *Freien Aethyl-Atropins* dadurch bekam, dass er das jodwasserstoffsäure Aethyl-Atropin mit Silberoxyd digerirend zersetzte. Die abfiltrirte Flüssigkeit trocknete aber nur zu einem Syrup ein, ohne Krystalle von der neuen substituirtten Base zu liefern, der

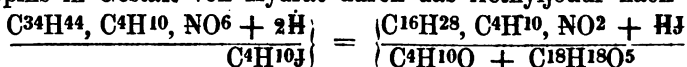
daher nur einem Hydrat von der Base zu entsprechen scheint =  $C^{34}H^{44}, C^4H^{10}, NO^6 + 2H$ .

Als Lossen dann dieses Product in Alkohol löste und die Lösung aufs Neue mit Aethyljodür behandelte, schied sich rasch wieder ein jodwasserstoffsäures Salz ab, welches nun aber das von Kraut schon dargestellte

*Aethyl-Tropin* =  $C^{16}H^{28}, C^4H^{10}, NO^2$  enthielt; denn als er dasselbe mit Chlorsilber in das entsprechende salzsaure Salz verwandelte und dessen Lösung mit Platinchlorid versetzte, gab es erst auf Zusatz von Alkohol ein Platindoppelsalz, welches ganz die von Kraut angegebene Zusammensetzung des von ihm dargestellten

*Salzsauren Aethyl-Tropin-Platinchlorids* hatte, und welches völlig mit dem übereinstimmte, was jetzt auch Lossen nach der von Kraut angegebenen Methode aus Tropin zur Vergleichung bereitet hatte.

Lossen glaubt daher, dass bei der Behandlung des Aethyl-Atropins in Gestalt von Hydrat durch das Aethyljodür nach



eine Umsetzung erfolge zu jodwasserstoffsäurem Aethyl-Tropin, und zu tropasäurem Aethyloxyd, und dass man auf diesem Wege vielleicht die Tropasäure direct aus dem Atropin werde herstellen können, ohne sie weiter in Atropasäure und Isatropasäure zu verwandeln.

*Hyoscyaminum.* Ueber dieses *Hyoscyamin* sind, offenbar weil es als Heilmittel immer mehr Anerkennung zu finden und die Anwendung desselben nur durch seine schwierige und kostspielige Herstellung beschränkt zu werden scheint, mehrere namentlich die Bereitung desselben betreffende Arbeiten mitgetheilt worden, die jedoch sämmtlich noch kein recht befriedigendes Resultat gegeben haben.

Tilden (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 127) suchte es zunächst nach der von dem Entdecker Geiger angegebenen Methode aus Bilsensamen darzustellen, bekam aber dabei ein ganz zweifelhaftes Resultat. Dann versuchte er es aus dem mit Schwefelsäure angesäuerten und durch Erhitzen und Filtriren von Eiweiss befreiten Saft der Pflanze durch phosphormolybdänsäures Natron auszufällen, um dann den Niederschlag mit Barythydrat zu zersetzen, die dadurch frei gemachte Base mit Alkohol auszuziehen etc. Allein dabei machte Tilden die Erfahrung, dass durch den kaustischen Baryt das Hyoscyamin in Ammoniak etc. zersetzt worden und also kein Hyoscyamin daraus mehr zu erhalten war. Darauf versuchte er prüfend das folgende Verfahren:

Er löste  $\frac{1}{2}$  Pfund frisch und sorgfältig bereitetes Bilsenkraut-extract (welches etwa 14 Pfund frischem Kraut entspricht) in  $3\frac{1}{2}$  Pfund Wasser, dem eine kleine Menge Kalkmilch zugesetzt worden war, versetzte die filtrirte Flüssigkeit bis zur stark alkalischen Reaction mit kohlensaurem Kali und zog sie dann durch schüttelnde



Base als reines schwefelsaures Salz zurückbleibt, so dass sie dann durch ihre Reactionen sicher nachgewiesen werden oder auch bei Darstellungen grösserer Mengen nach allgemeinen Regeln daraus rein abgeschieden und zu anderen Salzen verarbeitet werden kann.

Bei der Anwendung zu Darstellungen im grösseren Maasstabe kann man natürlich aus der ersten Flüssigkeit, woraus die Base durch Kaliumbijdodid gefällt worden war, durch Verdunsten das Jodkalium wieder gewinnen.

*Ausmittlung und Bestimmung organischer Basen.* Die im vorigen Jahresberichte S. 38 und 142 speciell für Strychnin und Brucin aufgestellte Abscheidung und quantitative Bestimmung erscheint nach weiteren Mittheilungen von Dragendorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 77) auch für viele andere organischen Basen bei gerichtlich chemischen Untersuchungen in gleicher Art anwendbar. Nachdem nämlich Derselbe die Methode von Graham & Hoffmann (durch Uebertragung der Basen auf Kohle und Wiederausziehung aus derselben), von Stas (Jahresb. für 1856 S. 126; für 1857 S. 131, und von Erdmann & v. Uslar (Jahresber. für 1861 S. 146 und 150; für 1862 S. 148) in ihrer Ausführung und in ihren Mängeln besprochen, gibt er nach seinen Erfahrungen der von Erdmann und v. Uslar allerdings den Vorzug, jedoch mit der Abänderung, dass man darin den Amyl-Alkohol durch ein echtes und so beschaffenes Benzin ersetzt, wie ich dasselbe weiter unten beim „Benzinum“ characterisiren werde und im Uebrigen damit völlig gleich verfährt. Auch abgesehen von dem widrigen Geruch und der reizenden Einwirkung auf die Respirationsorgane etc. hat der Amylalkohol einen so hohen Siedepunkt, dass dieser bei Gegenwart von flüchtigen organischen Basen sehr in Betracht gezogen werden muss, und dass er bei einer langsamen Verdunstung möglicherweise auch feuerbeständige Zersetzungsproducte (aus ihm selbst oder aus den organischen Basen?) in Gefolge haben könnte, so dass, wenn man ihn doch wählen würde, die Verdunstung jedenfalls bei Abschluss der Luft vorgenommen werden müsse. Das Benzin dagegen besitzt diese Uebelstände nicht und soll ausserdem noch andere Vorzüge haben.

Bei dieser Gelegenheit bespricht Dragendorff auch noch 1) einige Reactionen des Strychnins, die ich nachher bei dieser Base aufführen werde und 2) die Beschaffenheit der Härchen auf den Brechnüssen, in so fern dadurch in organischen Untersuchungsmassen nachgewiesen werden kann, ob dieselben etwa gefundenes Strychnin als solches oder in Gestalt von Pulvis nucum vomicarum eingeschlossen enthalten. Die Beschaffenheit der Härchen habe ich schon S. 73 im Artikel „Strychnos Nux vomica“ mitgetheilt.

In einer zweiten mit „Ueber Abscheidung von organischen Basen bei forensisch-chemischen Untersuchungen, insonderheit über die Ermittlung des Strychnins“ überschriebenen und in der „Pharmaceutischen Zeitschrift für Russland V, 85–92“ ganz speciell mitgetheilten Abhandlung, der sich dann von S. 92 bis 104 auch

noch eine ausführliche Untersuchung über die Abscheidung des Atropins (Daturins), Hyoscyamins und Aconitins angeschlossen findet, hat Dragendorff nun schon ganz bestimmt angegeben, welche organischen Basen nach der Methode von Erdmann & v. Uslar, aber mit Benzin (anstatt mit Amyl-Alkohol) sicher ausgezogen erhalten und dann nachgewiesen werden können. Dieselben sind:

Coniin.	Codein.	Aconitin.
Nikotin.	Thebain.	Chinin.
Atropin.	Narkotin.	Chinidin.
Veratrin.	Papaverin.	Cinchonin.

Erforderlich ist es jedoch, das Ausziehen mit Benzin in einer Temperatur von + 50 bis 60° vorzunehmen, wenigstens beim Atropin und namentlich beim Cinchonin, indem dieses letztere z. B. zwar leicht in warmem, aber so schwer in kaltem Benzin löslich ist, dass es aus einer heissen Lösung beim Erkalten fast vollständig wieder auskrystallisirt.

Dagegen können die folgenden Basen etc. mit Benzin in gleicher Weise nicht ausgezogen erhalten werden:

Morphin.	Colchicin.	Caffein.
Narcein.	Curarin.	Theobromin.
Solanin.	Berberin.	Piperin u. Cubebin,

weil 1) Morphin, Solanin und Theobromin in Benzin fast ganz unlöslich sind, 2) weil Curarin, Narcein und Berberin aus der Flüssigkeit nicht in das Benzin übergehen und 3) weil Caffein, Colchicin, Piperin und Cubebin schon aus einer nicht zu sauren Flüssigkeit in das Benzin und zwar in die dritte und vierte Extraction so rein übergehen, dass sie beim Verdunsten schon als reine Basen zurückbleiben. (Man würde also diese letzteren 4 verlieren, wenn man die saure Lösung zur Reinigung mit Benzin schüttelnd behandeln, dann die Base darin frei machen und nun erst mit Benzin ausziehen wollte). Wegen des Curarins sehe man auch S. 74 dieses Berichts den Art. „Strychnos gujanensis“ etc.

Ein specielles Referat über diese sehr wichtige und beachtenswerthe Arbeit muss ich übrigens hier der Toxicologie überweisen.

Eine weitere Verfolgung dieser Abscheidung der organischen Basen mit Benzin von Kubly ist in der „Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 457 bis 473“ mitgetheilt worden. Auch sie gehört so ganz in den Bereich der Toxicologie.

**Anilinum.** Die verschiedenen Methoden von Bolley, Nicholson und Gilbee (Jahresb. für 1863 S. 138), das von diesem Anilin derivirende und im Wasser unlösliche

**Anilinblau** durch Behandlung mit einer Schwefelsäure von 1,842 specif. Gewicht bei + 130 bis 150° in die *in Wasser lösliche Modification* zu verwandeln, sind von Vogel (Journal für pract. Chemie XCVII, 87) geprüft worden, und es hat sich dabei herausgestellt, dass man es dadurch nur einem, je nach der Menge von Schwefelsäure, Dauer und Temperatur der Behandlung, ungleich grossen Theil nach in die lösliche Form verwandelt bekommt. Da-

min, was sehr scharf und bitter schmeckte und dessen Lösung in Wasser durch Gerbsäure einen starken flockigen, durch Goldchlorid einen gelblich weissen, durch Quecksilberchlorid einen weissen und durch Jodwasser einen kermesrothen Niederschlag hervorbrachte, aber durch Platinchlorid nicht gefällt wurde. Durch Auflösen desselben in Salzsäure und Verdunsten der Lösung lieferte das unreine Hyoscyamin einen unkrystallisirbaren Syrup, dessen Lösung durch molybdänsaures Ammoniak stark und weiss, so wie auch durch Kalilauge gefällt wurde. Wurde die Lösung der Base in Salzsäure mit Kalilauge versetzt und die dadurch frei gemachte Base wieder durch Schütteln mit Chloroform ausgezogen, so blieb beim Verdunsten des Chloroforms die Base fast farblos, aber noch immer nicht krystallisirt, sondern als eine zähe und wachsartige Masse zurück, die sich unzersetzt destilliren liess. Dieselbe löste sich in Benzol (Benzin) und aus dieser Lösung schoss die Base beim langsamen Verdunsten unter einer Glasglocke in schönen, weissen Krystallen an, welche alle die Eigenschaften besaßen, welche Geiger von dem Hyoscyamin angibt.

Man sieht also, dass das Hyoscyamin in dem *Hyoscyamus niger* so beschaffen existirt, wie Geiger dasselbe beschrieben hat, und dass es auf dem von Ludwig & Kemper eingeschlagenen neuen Wege daraus erhalten werden kann und, sollte man auch denken, seiner ganzen darin vorhandenen Quantität nach, aber, dies zugegeben, in so geringer Menge, dass es so kostspielig fällt, um kaum an eine medicinische Verwendung desselben denken zu können, und dass die Methode der Isolirung von Ludwig & Kemper vielmehr ein Interesse für gerichtlich-chemische Untersuchungen darbietet, weshalb ich sie so ausführlich mitgetheilt habe. Bei dem getrockneten Kraut dürfte man dadurch zu keinem klaren Resultat gelangen können, indem daraus nach dem neuen Verfahren eine befriedigende Isolirung nicht gelang. Aber möglich wäre es, dass das frische Kraut zu einem Resultat führen könnte, dass es sich also mit dem Hyoscyamin beim Trocknen des Krauts ungefähr eben so verhalten werde, wie mit dem Gentiopikrin in der Enzianswurzel (Jahresber. für 1862 S. 32—33), dass es sich also beim Trocknen der Blätter in eine amorphe Modification verwandelt, was wohl erforscht zu werden verdient.

Aus dem Bilsensamen erhielt Kemper ausser dem Hyoscyamin noch *ein fettes Oel* und einen chromgelben, stickstoffhaltigen harzigen *Farbstoff*, worüber das Weitere in der Abhandlung nachzulesen ist.

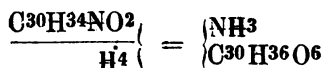
Kletzinsky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 85) giebt endlich folgende Bereitungsweise des Hyoscyamins an:

Man zieht das zerstoßene frische Bilsenkraut mit rectificirtem Spiritus, dem 2 Procent Schwefelsäure zugesetzt worden sind, durch eintägige Digestion bei  $+ 50^{\circ}$  aus, presst den Auszug ab, vermischt ihn filtrirt mit kaustischem Baryt bis zur schwach alkalischen Reaction, digerirt eine kurze Zeit, filtrirt wieder, fällt aus dem Filtrat den darin aufgelösten Baryt durch Schwefelsäure und

destillirt, damit noch schwach angesäuert, den Alkohol ab. Das rückständige nun alkoholfreie Liquidum wird mit kohlen-saurem Kali neutralisirt, der dabei entstehende Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat völlig mit kohlen-saurem Kali übersättigt und wiederholt schüttelnd mit Aether ausgezogen. Die abgeschiedenen Aetheraus-züge werden vermischt, der Aether davon abdestillirt, der Rück-stand in siedendem Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, das Filtrat mit einer Mischung von 1 Theil Porcellanthon, 1 Th. Holzkohlen-pulver und 2 Th. reiner Thierkohle zum Brei angerührt und dieser dünn ausgestrichen an der Sonne getrocknet. Der trockne Rück-stand wird mit Aether bis zur Erschöpfung ausgezogen, die Aus-züge vermischt, filtrirt, durch Destillation der Aether davon abge-zogen, der Rückstand gelinde bis zum Schmelzen erhitzt und dann mit siedendem Alkohol krystallisirt, wobei man das Hyoscyamin in schneeweissen und seideglänzenden Krystallen erhält, und nur auf die erwähnte Weise soll das Hyoscyamin nicht durch die Kohle zersetzt und überhaupt das angegebene Resultat erzielt werden können. Wie gross die Ausbeute von dem so schönen Hyoscyamin war, ist nicht bemerkt worden.

Das Hyoscyamin war bisher noch nicht analysirt worden, aber diese Lücke scheint jetzt Kletzinsky ausgefüllt zu haben, indem er nach der Verbindung des salzsauren Hyoscyamins mit Goldchlorid die Formel =  $C^{30}H^{34}NO_2$  für das reine Hyoscyamin und das Atomgewicht für dasselbe = 2840,82 berechnet. Wegen Klet-zinsky's Vergleichung dieser Formel mit denen des Atropins und Solanins siehe die letztere Base weiter unten.

Kletzinsky will auch gefunden haben, dass sich das Hyos-cyamin, wenn man es mit reiner Natronlauge unter  $1\frac{1}{2}$  Atmos-phären-Druck anhaltend erhitzt, mit 3 Atomen Wasser gerade auf in Ammonik und in Santonin verwandelt, wie folgende Gleichung ausweist:



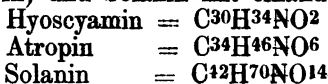
Das Santonin scheidet sich nach vollbrachtem Erhitzen durch Säuren aus der Natronlauge ab, und es soll dann alle Eigenschaf-ten des Santonins aus Wurmsamen besitzen. Diese Umsetzung er-scheint sehr interessant und fordert zu Versuchen auf, das Hyos-cyamin auch umgekehrt aus Santonin und Ammoniak zu regeneriren, also daraus künstlich darzustellen.

*Solaninum.* Das *Solanin* =  $C^{86}H^{140}NO^{32}$  ist von Kletzins-ky (Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866, S. 86) mit der doppelten Menge von starrem Natrium-Amalgam genau durch ein-ander verrieben und die Mischung mit Wasser befeuchtet sich selbst überlassen worden. Allmähig entwickelte sie den Geruch nach *Nikotin* und nach einer gewissen längeren Zeit konnte diese Base von der Mischung abdestillirt werden, worauf der Rückstand einen Gehalt an *Buttersäure* herausstellte. Diese Producte sind interes-sant, aber es müssen sich daneben doch noch andere Körper bilden,

indem jene beiden Producte weniger betrogen, als eine wahrscheinliche einfache Spaltung des Solanins voraussetzt, was aber nicht weiter verfolgt wurde.

Als damit zusammenhängend giebt Kletzinsky ferner an, dass er eine Mischung von Zucker und Kreide mit faulem Käse und einem Zusatz von Solanin der sogenannten Buttersäure-Gährung (Jahresber. für 1844 S. 137) überlassen und dass er dabei ausser der Bildung der Buttersäure auch die gleichzeitige Erzeugung von Nikotin bestimmt erkannt habe, worin er nicht bloss eine Bestätigung einer früheren Angabe, zufolge welcher bei der faulen Gährung der Kartoffelkeime und Kartoffelschalen (Jahresber. für 1852 S. 47) auch Nikotin entstehen sollte, sondern auch einen chemischen Zusammenhang zwischen den beiden Pflanzengattungen *Solanum* und *Nicotiana* gefunden zu haben erklärt.

Kletzinsky hat endlich die Zusammensetzung von Hyoscyamin, Atropin (Daturin) und Solanin mit einander verglichen:



und er findet sie um die Atomgruppe  $\text{C}^4\text{H}^{12}\text{O}^4$  in der Art homolog, dass das Atropin durch directe Vereinigung derselben mit 1 Atom Hyoscyamin erzeugt werde, und dass das Solanin wiederum aus dem Atropin durch Assimilation von 2 Atomen jener Atomgruppe hervorgehe, in Folge dessen also zwischen Atropin und Solanin noch ein Glied fehlt, welches durch Vereinigung von Atropin mit nur 1 Atom der Atomgruppe resultirt.

Inzwischen hat das Solanin nach Zwenger & Kind (Jahresb. für 1861 S. 155) eine Zusammensetzungsformel  $= \text{C}^{86}\text{H}^{140}\text{NO}^{32}$ , welche sich mit der von Kletzinsky dafür angenommenen  $= \text{C}^{42}\text{H}^{70}\text{NO}^{14}$  in keiner Weise aquilibriren lässt.

*Chinabasen.* Den darüber S. 90 etc. mitgetheilten Verhältnissen habe ich hier noch die folgenden Erfahrungen anzuschliessen:

*Erkennung und Unterscheidung der Chinabasen.* Für diesen Endzweck hatte bekanntlich Delffs (Jahresb. für 1864 S. 172) als ein neues Reagens das Kalium-Platincyänür  $= \text{KCy} + \text{PtCy}$  empfohlen, wiewohl dasselbe schon von Schwarzenbach (Jahresb. für 1857 S. 128 und für 1859 S. 114) für diese und auch noch andere Basen anwendbar befunden worden war, ohne aber dessen Angaben zu erwähnen.

Delffs wollte nämlich gefunden haben, dass durch das Kalium-Platincyänür die Salze von Cinchonin und Chinidin ( $\beta$ Chinin) gefällt, dagegen die von Chinin und Cinchonidin ( $\beta$ Cinchonin) nicht gefällt würden. Van der Burg (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 436) hat nun gefunden, dass diese Angabe unrichtig ist und dass alle jene 4 Chinabasen dadurch niedergeschlagen werden, und hat derselbe die Niederschläge von allen derselben dargestellt, beschrieben und analysirt (was Schwarzenbach nur mit dem Niederschlage vom Chinin — Jahresb. für 1859 S. 120 — und Delffs

mit dem vom Cinchonin gethan hatte. Auch Schwarzenbach hatte schon gefunden, dass die Chininsalze durch Kaliumplatincyanür gefällt werden.

1. *Neutrales Chinin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N_2O^4 + H\text{Cy}) + Pt\text{Cy} + 2H$  scheidet sich aus einer warmen und ohne Säurezusatz gemachten Lösung von salzsaurem Chinin durch Kaliumplatincyanür als eine ölig-harzige Masse ab, die sich wie frischer amorpher Schwefel zu dünnen fluorescirenden Fäden ausziehen lässt, und welche weder durch Auflösen in heissem Wasser noch in heissem Alkohol zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

2. *Saures Chinin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N_2O^4 + 2H\text{Cy}) + 2Pt\text{Cy} + 2H$  schlägt sich nieder, wenn man schwefelsaures Chinin in Wasser mit bekannter Beihülfe von Schwefelsäure auflöst, die Lösung erwärmt und mit Kaliumplatincyanür versetzt, in Gestalt einer harzigen Masse, welche nach dem Auflösen in heissem Wasser beim Erkalten in breiten, gestreiften, tafelförmigen Krystallen anschiesst, die bei  $+150^\circ$  noch kein Wasser verlieren, aber darüber zerstört werden. Dies ist offenbar das von Schwarzenbach beschriebene und analysirte Salz.

3. *Neutrales Chinidin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N_2O^4 + H\text{Cy}) + Pt\text{Cy} + 3H$  wurde aus salzsaurem Chinidin eben so dargestellt, wie das entsprechende Chininsalz und zeigte sich auch ganz ähnlich beschaffen.

4. *Saures Chinidin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N_2O^4 + 2H\text{Cy}) + 2Pt\text{Cy} + 3H$  ist ein krystallinischer in verdünnter Schwefelsäure nicht merklich löslicher Niederschlag, den Kaliumplatincyanür in einer mit Schwefelsäure bereiteten Lösung von schwefelsaurem Chinidin bildet.

5. *Neutrales Cinchonin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N_2O^2 + H\text{Cy}) + Pt\text{Cy}$  ist wasserfrei, mag man es bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Siedhitze aus einer Lösung von einem neutralen Cinchoninsalze gefällt und selbst mit Alkohol krystallisirt haben, während Delffs darin  $3H$  fand.

6. *Saures Cinchonin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N_2O^2 + 2H\text{Cy}) + 2Pt\text{Cy}$  scheidet sich aus einer heissen und mit etwas Schwefelsäure bereiteten Lösung von schwefelsaurem Cinchonin durch Kaliumplatincyanür ab, in Gestalt einer ölig-harzigen Masse, welche aus einer Lösung in heissem Alkohol beim langsamen Erkalten in grossen und prächtig federartig vereinigten Parallelepipeden anschiesst.

7. *Neutrales Cinchonidin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N_2O^2 + H\text{Cy}) + Pt\text{Cy} + (2H?)$  ist im Ansehen von dem neutralen Chinin- und Chinidin-Doppelsalze nicht zu unterscheiden.

8. *Saures Cinchonidin-Platincyanür* =  $(C^{40}H^{48}N_2O^2 + 2H\text{Cy}) + 2Pt\text{Cy} + 5H$  ist theils harzig und theils krystallinisch, aber aus einer Lösung in heissem Alkohol vollständig krystallisirt.

Wie man sieht, so liegen in diesen Niederschlägen gerade keine sehr kennzeichnende Merkmale für die Chinabasen, dagegen schon

etwas mehr in ihrer ungleichen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether; zur Lösung bedarf nämlich

Das *neutrale Chininsalz* 1852 Theile kaltes, (18°) und 50 Theile siedendes *Wasser*, kaum 5 Theile 99procentigen *Alkohol* bei 18° und in der Siedhitze noch ungleich viel weniger, während *Aether* nur Spuren davon auflöst.

Das *saure Chininsalz* 1351,3 Theile kaltes und 20 Theile siedendes *Wasser*, 1270 Theile 99procentigen *Alkohol* bei + 19° und 834 Theile in der Siedhitze. Von *Aether* wird es weder kalt noch warm aufgelöst.

Das *neutrale Chinidinsalz* 2273 Theile kaltes (20°) und 91 Theile siedendes *Wasser*, kaum 3,5 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und in der Siedhitze noch ungleich viel weniger. Von *Aether* wird es dagegen weder kalt noch warm aufgelöst.

Das *saure Chinidinsalz* 1923 Theile kaltes (19°,5) und kaum 4 Theile siedendes *Wasser*, 2353 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und 1371 Theile in der Siedhitze, aber *Aether* löst es weder kalt noch warm.

Das *neutrale Cinchoninsalz* 10000 Theile kaltes (18°) und 204,5 Theile siedendes *Wasser*, 952,4 Theile kalten 99procentigen *Alkohol* und 198,5 Theile in der Siedhitze, während *Aether* kalt und warm nur Spuren davon auflöst.

Das *saure Cinchoninsalz* 909 Theile kaltes (16°) und 13 Theile siedendes *Wasser*, 6660 Theile kalten (17°) und 2000 Theile siedenden *Alkohol*, während kalter und heisser *Aether* nichts davon auflösen kann.

Das *neutrale Cinchonidinsalz* ist unlöslich in *Aether*, und die Löslichkeit in Wasser und Alkohol ist nicht angegeben worden.

Das *saure Cinchonidinsalz* 961 Theile kaltes (20°) und kaum 4 Theile siedendes *Wasser*, 727,2 Theile kalten (19°) und 600 siedenden 99procentigen *Alkohol*, und wird von *Aether* weder kalt noch warm aufgelöst.

*Chininum chloricum* =  $(C^{40}H^{48}N^{2}O^4 + H\ddot{E}l)^4 + 14H$  wird nach Tichborne (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 135) erhalten, wenn man 310 Theile chlorsauren Baryt in wenig heissem Wasser löst und diese Flüssigkeit mit einer ohne Säurezusatz gemachten Lösung von 60 Theilen schwefelsaurem Chinin in 360 Theilen Wasser von 90° vermischt, nach völliger Umsetzung die Flüssigkeit mit kohlenisaurem Baryt digerirt, bis auf der Oberfläche derselben ein dünnes öliges Häutchen erscheint, nun filtrirt und verdunsten lässt.

Das chlorsaure Chinin scheidet dann in pilzartigen, aus rein weissen und fadenförmigen Krystallen bestehenden Massen ab. Aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser scheidet sich das Salz in kleinen, die Flüssigkeit milchig machenden Tröpfchen ab, welche später erstarren. Von Alkohol wird es dagegen leicht aufgelöst, und schiesst daraus das Salz leicht und mit demselben Wassergehalt an. Es schmilzt beim vorsichtigen Erhitzen und

dann wird es zerstört, oft auch explosionsähnlich. Das Salz enthält 73,65 Procent Chinin.

*Chinidinum* (v. Heijningen's  $\beta$ Chinin). Nach einer brieflichen Mittheilung hat Prof. De Vrij bei seinen Versuchen das

*Oxalsäure Chinidin* auch auf die Löslichkeit in Wasser geprüft und gefunden, dass es sich bei  $+ 16^{\circ}$  schon in 312,5 Theilen Wasser auflöst. Wenn es daher Stenhouse (Jahresber. für 1864 S. 73) in Wasser fast unlöslich fand, so ist dessen Angabe mit der von De Vrij zu berichtigen.

*Chinoidinum*. Ueber das *Chinoidin* sind von De Vrij (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie. 4 Ser. II, 33—40) mehrseitige sehr aufklärende Erfahrungen mitgetheilt worden, welche a) die *Reinigung* des käuflichen Chinoidins, b) den ungleichen *Gehalt* an  $\beta$ Chinin in demselben, c) die *Prüfung* des zuerst von Winckler aufgestellten reinen Chinoidins (amorphen Chinins), und d) die *Verbindung* des Chinoidins mit Chinovasäure betreffen, und wegen welcher ich hier in den folgenden 4 Sätzen referiren werde:

a. *Chinoidinum depuratum*. Da das Chinoidin des Handels wohl nur selten einmal die von Pharmacopoeen etc. mit Recht verlangten Attribute gehörig besitzt, so suchte De Vrij (am angef. Ort S. 33) eine Methode zu ermitteln, nach welcher dasselbe von nicht dazu gehörigen Beimischungen und Verfälschungen einfach, billig und vollständiger, als durch das empfohlene Auflösen in verdünnter Essigsäure und Wiederausfällen mit Ammoniakliquor zu erreichen seyn dürfte, befreit und dadurch vorschriftsmässig beschaffen gemacht werden könne, und indem er dabei von der schon von Pasteur (Jahresber. für 1853 S. 110) gemachten Erfahrung ausging, zufolge welcher Chinicin und Cinchonin selbst bei gewöhnlichen Temperaturen aus Ammoniaksalzen das Ammoniak auszutreiben und sich mit den Säuren derselben zu vereinigen vermögen, hat er auch in der Behandlung des nicht richtig beschaffenen Chinoidins mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak in Wasser eine vortreffliche Reinigungsmethode gefunden, weil sich ein richtig beschaffenes Chinoidin vollständig darin auflöst, die Chinabasen desselben mit der Oxalsäure also lösliche Salze bilden, und weil die Oxalsäure auch einen gewöhnlichen Gehalt an Kalk ausscheidet. Die Behandlung des Chinoidins mit der Lösung von oxalsaurem Ammoniak kann allerdings schon in der Kälte geschehen, indem man es pulverisirt mit derselben übergiesst und so lange oft wiederholt durcharbeitet, bis die Masse nicht mehr nach Ammoniak riecht, aber wegen der langen Dauer operirt man zweckmässiger in der Wärme auf folgende Weise:

Man übergiesst allemal 9 Theile des zu Pulver zerriebenen Chinoidins in einem eisernen Topfe (ist eine Porcellanschale nicht zweckmässiger?) mit der verdünnten Lösung von 2 Theilen oxalsaurem Ammoniak in Wasser und kocht damit so lange, bis sich aus der Flüssigkeit kein Ammoniak mehr entwickelt, indem man



von Zeit zu Zeit das wegdunstende Wasser wieder ersetzt, damit die unlösliche, aus fremden Substanzen bestehende und sich harzig an die Seitenwände des Kochgefässes ansetzende Masse stets von der Flüssigkeit überdeckt bleibt und diese daraus alle dem wahren Chinoidin angehörigen Körper ausziehen kann. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit von dem ungelösten fremden Rückstande abgeklärt, derselbe mit Wasser knetend nachgewaschen, die Lösung mit Wasser versetzt und damit so lange fortgefahren, als sich dadurch noch etwas ausscheidet, nun filtrirt und mit kaustischer Natronlauge ausgefällt. Das dadurch abgeschiedene Chinoidin wird mit der Flüssigkeit gelinde erwärmt, bis es darin zu einer klebrigen Masse zusammengefloßen ist, die Flüssigkeit davon abgegossen, mit Wasser knetend nachgewaschen und endlich in einer Wärme von  $+ 100$  bis  $110^{\circ}$  halb flüssig erhalten, bis es nach dem Erkalten hart und pulverisirbar geworden ist.

Offenbar kann das Chinoidin hierdurch von vielen fremden, theils in Wasser löslichen und theils sowohl darin, als auch in dem oxalsauren Ammoniak unlöslichen Beimischungen sehr schön befreit werden aber, wie es scheint, nicht von dem weiter unten erwähnten, gegenwärtig sehr häufigen, zu grossen und dadurch die Wirkungen des Chinoidins gewiss sehr beeinträchtigenden Gehalt an Cinchonin.

Um zu zeigen, wie verschiedene Fabriken das Chinoidin in einer für die medicinische Anwendung sehr beachtenswerthen Weise ungleich rein liefern, führt De Vrij an, dass dasselbe aus der Fabrik von Zimmer in Frankfurt nach seiner Reinigungsmethode nur 3,5, dagegen aus einer anderen Fabrik über 30 Proc. fremder Beimischungen herausgestellt habe, und fordert er daher, dass dasselbe immer und am besten nach seiner Methode gereinigt werde, wenn man es mit möglichst gleichem Erfolge als Arzneimittel anwenden wolle.

Bei dieser Gelegenheit glaube ich insbesondere daran erinnern zu sollen, dass das Chinoidin ein Gemisch betrifft, welches vom Anfang seines Auftretens an oft wiederholt ein anderes geworden und auch jetzt noch so wechselndes ist, um wohl nur nach vorgängiger Untersuchung für jede Probe einen einigermaassen gültigen Begriff darüber geben zu können, und dass absichtliche Verfälschungen ein noch viel bunteres Allerlei vorführen.

Für das Präparat, welches Sertürner 1829 unter dem Namen *Chinoidinum* als eine grosse Eroberung für die praktische Heilkunde proclamirte, gab derselbe in seinen „Annalen für das Universalsystem der Elemente. Bd. 3. Heft 2. S. 269“ eine seltsame Bereitungsweise an, die ich hier, da jene Zeitschrift selbst kaum bekannt geworden ist und ihr Inhalt über diesen Gegenstand meist nur eben so kurz als unsicher angedeutet wird, aus derselben wörtlich vorlegen will:

„20 Pfund gröblich zerstossene gelbe Chinarinde (worunter offenbar die schon damals von der Hannöverschen Pharmacopoe vorgeschriebene *China regia* verstanden werden muss W.) werden

mit gewöhnlichem Wasser zu einem dünnen Brei angemischt, und mit so viel Aetzkalilauge versetzt, dass die Flüssigkeit das Curcuma schwach braun färbt, dann eine Viertelstunde gelinde gekocht und sofort mit kaltem Wasser abgespült, um die anhängende mit Extractivstoff-Theilen geschwängerte Kalilauge zu entfernen. Diese Procedur wird, um die färbenden Theile möglichst zu entfernen, noch ein Mal wiederholt.“

„Die so mit Kalilauge erschöpfte Rinde wird hierauf mit 16 Theilen Wasser zum Kochen gebracht und mit so viel Schwefelsäure versetzt, dass die Flüssigkeit das Lakmus röthet, alsdann schnell gepresst und dieselbe Extraction mit Schwefelsäure noch 2 Mal wiederholt. Hierauf werden sämmtliche Laugen gemischt und erwärmt so lange mit Kreide versetzt, als noch Aufbrausen erfolgt, worauf man, um ganz sicher zu gehen, noch eine gute Portion Kreide (ungefähr den 20 bis 30sten Theil der schon angewandten) zusetzt. Die Flüssigkeit wird so, wie sie ist und ohne die Kreide zu scheiden, noch warm mit frisch (aus schwefelsaurem Eisenoxydul und Aetznatron) bereitetem Eisenoxydul (circa  $\frac{1}{2}$  Unze des breiartigen Oxyduls auf 1 Pfund Chinarinde) versetzt, wodurch das Fluidum eine graue tintenartige Färbung erhält, und nun weder durch Absetzen noch durch Filtriren geklärt werden kann. Das Ganze wird daher kalt oder warm mit dem geschlagenen Eiweiss von 20 bis 40 Eiern versetzt und zum Sieden gebracht, wodurch die tintenartige Eisenverbindung mit dem geronnenen Eiweiss zu Boden fällt. Dass hier von keiner bloss mechanischen (netzartigen) Einwirkung des (alkalischen) Eiweisses die Rede ist, ergiebt sich daraus, dass die Klärung für sich nicht stattfindet, auch nicht durch wenig, sondern nur mit viel Eiweiss bewirkt werden kann. Denn wenn die Flüssigkeit nicht völlig klar erscheint und noch einen schwärzlichen Anstrich besitzt, so muss diese Behandlung erneuert werden. Hierauf wird durch Aetzkali präcipitirt und der Niederschlag ausgewaschen.“

„Dieser aus den verschiedenen Alkaloiden und Erden mit wenig färbenden Theilen bestehende Niederschlag wird noch feucht mit einer mit 5 Theilen Wasser verdünnten Schwefelsäure so lange vorsichtig versetzt, bis die Auflösung und Zertheilung erfolgt, die Säure aber vorsticht. Ist dieses geschehen, so wird die durch Gyps etc. getrübe, syrupartige und schwach gefärbte Solution durch Kreide neutralisirt, und nach mehrstündiger Ruhe einige Male mit kleinen Portionen kaltem Wasser (und wiederholtem Reiben des geronnenen Salzes) behandelt, wodurch das sehr auflöslche schwefelsaure Chinoidin sich mit dem wenigen Wasser verbindet, und das mit Kreide, Gyps und schwefelsaurem Chinin und Cinchonin Verbundene, in kaltem Wasser schwer Auflöslche zurückbleibt. Letztere Basen werden wie bekannt durch Kochen mit gesäuertem Wasser, abermaliger Sättigung mit Kreide und Krystallisation etc. gewonnen. Die erwähnte mit kaltem Wasser erhaltene Solution des schwefelsauren Chinoidins wird alsdann mit Aetzkali präcipitirt und der an freier Luft, nicht in der Wärme, getrocknete

Niederschlag in Alkohol aufgelöst, um noch erdige und färbende Theile zu trennen. Die Auflösung wird mit concentrirter Essigsäure neutralisirt und, mit einigen Pfunden Wasser versetzt, durch Destillation völlig von Alkohol befreit, der mit recht vielem Wasser verdünnte, durch Absetzen und Filtriren geklärte Rückstand aber durch Aetzkali präcipitirt, wodurch ein weisser Niederschlag erfolgt, der, wenn die Flüssigkeit nicht gehörig verdünnt, oder zu viel Hitze bei der ersten Behandlung mit schwefelsauren Salzen nicht vermieden worden war, nach Art der Harze eine grosse Neigung zum Zusammensintern (zu einem gelblichen Harze) zeigt, und welcher nun das unter dem Namen Chinoidinum einzuführende Arzneimittel repräsentirt.“

Sertürner betrachtete dieses Product als eine neu entdeckte, neben Chinin und Cinchonin in der China regia vorkommende, amorphe, zwar noch nicht ganz absolut, aber für den medicinischen Gebrauch völlig befriedigend reine Chinabase, welche in ihren Wirkungen gegen Wechselfieber höher stehe, wie Chinin und Chinarinde selbst, welche ferner stets sicher wirke und seltener Recidive aufkommen lasse, und welche auch nicht die dem Chinin und selbst der Chinarinde nachgesagten schädlichen Nebenwirkungen im Gefolge habe.

So viel mir bekannt, ist ein streng nach dieser, in allen Beziehungen offenbar sehr unpraktischen Vorschrift hergestelltes Präparat vielleicht Anfangs wohl nur stellenweise einmal medicinisch angewandt, aber niemals speciell chemisch auf seine Natur erforscht worden, sondern man hat nach einigen Versuchen damit, wie die Geschichte ausweist, sehr bald die schwarzbraune harzige und amorphe Masse, welche bekanntlich in Chininfabriken durch Ausfällen der Mutterlauge von schwefelsaurem Chinin und Cinchonin mit Ammoniakliquor oder kohlensaurem und gegenwärtig wohl allgemein mit ätzendem Natron als Nebenproduct erhalten wird, und welche sich damals in denselben wegen mangelnder Kenntniß irgend einer Verwendungsfähigkeit massenhaft angehäuft vorfand, mit dem Chinoidin von Sertürner als gleichwerthig betrachtet, die Wirksamkeit desselben bewährt gefunden und daher allgemein unter demselben Namen als ein eben so billiges wie schätzbares Fiebermittel in Gebrauch gezogen und auch bis jetzt erhalten, und in dieser Substitution dürfte auch wohl kein erheblicher Fehlgriff gemacht worden seyn, indem nach den Resultaten so überaus zahlreicher chemischer Bearbeitungen der Chinarinden und der darin gefundenen Bestandtheile die Annahme nicht ungerechtfertigt erscheint, dass nach Sertürner's Vorschrift ungefähr dasselbe Product erhalten werden müsse, nach derselben aber reiner, heller gefärbt und, insbesondere wegen der vorbereitenden Behandlung durch Kalilauge, mit grossem Verlust sowohl an dem Product selbst als auch an Chinin und Cinchonin.

Das auf die angeführte Weise in Fabriken erhaltene Nebenproduct ist demnach als das von Anfang an so gut wie allein nur therapeutisch angewandte und erprobte Präparat und daher allein

nur als das *officinelle Chinoidin* zu betrachten, und auf ein solches sind auch nur die Resultate über die Natur des Chinoidins zu beziehen, welche bei chemischen Erforschungen eines Chinoidin genannten Präparats erhalten und mitgetheilt worden sind: Winckler (Jahresb. für 1843 S. 299) kam bei seinen Untersuchungen ungefähr zu demselben Resultat, wie Sertürner, nur dass es ihm gelang, mit concentrirter Schwefelsäure das Färbende daraus zu entfernen und dasselbe fast farblos herzustellen, worauf er es *reines Chinoidin* und später (Jahresb. für 1847 S. 175), nachdem Liebig (Jahresb. für 1846 S. 100) die schwarzbraune Masse der Fabriken direct analysirt und dieselbe nach den erhaltenen Resultaten ihrer ganzen Quantität nach für Chinin in einer unkrystallisirbaren Modification erklärt hatte, auch *amorphes Chinin* nannte. Dieses Resultat sah nicht sehr wahrscheinlich aus, weil schon frühere Versuche auf eine sehr gemengte Beschaffenheit einer solchen Masse hatten schliessen lassen, indem z. B. schon Geiger, Henry & Delondre und Guibourt, so wie auch Winckler noch Reste von  $\alpha$ Chinin und  $\alpha$ Cinchonin, und die ersteren auch harzige Stoffe darin erkannt hatten, wie solches dann auch 1849 van Heyningen (Jahresb. für 1849 S. 143) viel gründlicher, wie alle seine Vorgänger, nachwies. Derselbe fand nämlich darin 50 bis 60 Procent von dem krystallisirbaren  $\beta$ Chinin (dem Chinidin von Henry & Delondre, Pasteur und De Vrij), 3 bis 4 Procent von dem natürlichen  $\alpha$ Chinin, 6 bis 8 Procent des natürlichen  $\alpha$ Cinchonins und 29 bis 41 Procent von einer das Krystallisiren jener 3 Chinabasen verhindernden farblosen *harzigen Substanz* mit mehr oder weniger von einem aus derselben durch den Sauerstoff der Luft entstandenen schwarzbraunen und die ganze Mischung färbenden *Oxydationsproducte*. Auch liegen noch anderseitige Andeutungen vor, nach denen sich diesen Körpern wahrscheinlich noch etwas  $\beta$ Cinchonin (das Chinidin von Winckler, Leers und Hesse — Jahresb. für 1865 S. 152 — oder das Cinchonidin von Pasteur) anschliesst, und aus den weiter unten im Artikel „Chinoidinum purum“ mitgetheilten Angaben von De Vrij will es selbst scheinen, wie wenn wir die von van Heyningen aufgestellte farblose, harzige Substanz in der That als eine wirklich amorphe und eigenthümliche Chinabase zu betrachten haben werden.

Ein nach den angeführten Verhältnissen mit diesen Bestandtheilen ausgestattetes und die davon abhängigen Eigenschaften ausweisendes Chinoidin kann aber wohl nur in der oben erwähnten Weise aus der China regia einigermaassen constant erzielt werden, welche auch etwa bis zum Jahr 1855 in Fabriken allgemein zur Bereitung von Chinin und Cinchonin verwandt worden ist, aber seitdem, wenigstens ausschliesslich, wohl nur noch in sehr wenigen Fabriken, wie z. B. in der Fabrik von Zimmer in Frankfurt, in Folge dessen es leicht erklärlich wird, wie das aus derselben herstammende Chinoidin bekanntlich wegen seiner Wirkungen sich allgemein als die vorzüglichste Sorte hat geltend machen können, und zeigt ein seit jener Zeit aus dem Handel bezogenes Chinoidin

die von van Heyningen aufgestellten Attribute mehr oder weniger nicht, so darf man demselben wohl nicht sogleich bei seiner Erforschung begangene Fehler vorwerfen, wie solches bereits geschehen (Jahresb. für 1849 S. 146 und für 1859 S. 121), sondern vielmehr muss davon die Ursache in anderen Verhältnissen gesucht werden, welche den, hauptsächlich wohl von dem grossen Gehalt an  $\beta$ Chinin abhängigen medicinischen Werth des Chinoidins in denselben entsprechenden Graden herabsetzen und selbst ganz illusorisch machen können, namentlich 1) dass man andere Chinarinden einzeln oder gemengt fabrikmässig auf Chinin und Cinchonin bearbeitet, welche zwar dieselben Bestandtheile, wie die *China regia*, enthalten können, aber jedenfalls nach anderen und selbst sehr wesentlich abweichenden relativen Verhältnissen; 2) dass man in den Fabriken verschiedenartige Abfälle bei der Gewinnung mit benutzt; 3) dass man vor der Fällung des Chinoidins nicht erst das bisher kaum beachtete schwefelsaure Cinchonin möglichst aus der Mutterlauge vom schwefelsauren Chinin auskrystallisiren lässt, um dasselbe durch das Chinoidin mit zu Gelde zu bringen, wodurch natürlich unverhältnissmässig mehr und selbst so viel  $\alpha$ Cinchonin in das Präparat gelangt, wie z. B. Schwabe (Jahresb. für 1860 S. 148 und für 1862 S. 166) darin fand und 4) dass man, wörtlich in den vorhergehenden Jahresberichten vielfache Nachweisungen vorliegen, das Chinoidin betrügerischer Weise mit verschiedenen ganz fremden Stoffen versetzte oder verfälschte.

Diesemnach ist die oben angeführte Reinigungsmethode von De Vrij offenbar höchst zweckmässig und geeignet, die fremden Stoffe aus dem Chinoidin zu entfernen und damit auch in demselben den Gehalt an  $\beta$ Chinin zu concentriren; ob dieses aber auch mit dem zu grossen und die Wirkungen gewiss sehr beeinträchtigenden Gehalt an  $\alpha$ Cinchonin der Fall ist, scheint mir noch nicht so ausgemacht, und dürfte dessen Entfernung wohl noch eine anderweitige Behandlung nöthig machen, um fehlerhafte oder verfälschte Proben des Chinoidins einigermaassen mit den Anforderungen an dasselbe in Uebereinstimmung zu bringen. — Aus den vorhin angeführten Verhältnissen wird es ferner leicht erklärlich, wie De Vrij (am angef. O. p. 35) in der letzteren Zeit den

b. *Gehalt an  $\beta$ Chinin* in dem Chinoidin des Handels oft so geringfügig oder so maskirt antreffen konnte, dass er es darin durch die in den Jahresberichten für 1857 S. 43, f. 1859 S. 122 und für 1860 S. 42 nach ihm angegebene einfache Reaction mit Jodwasserstoff oder Jodkalium nicht direct zu erkennen vermochte, und er daher anfangs vermuthete, man könne daraus vielleicht den grösseren Theil desselben nach dem Anschliessen des Chinins und Cinchonins zu einer lukrativeren Verwerthung auskrystallisiren gelassen und das erst alsdann ausgefällte Chinoidin in den Handel gebracht haben. Offenbar waren aber diese Chinoidin-Proben nur arm an  $\beta$ Chinin und dieses ausserdem durch nicht dazu gehörige Stoffe maskirt, denn als De Vrij dieselben mit einer Lösung von oxalsaurem Ammoniak siedend ausgezogen, die filtrirte Lösung durch

Verdunsten concentrirter gemacht, dann eine concentrirte Lösung von Jodkalium dazu gesetzt und den dadurch entstandenen klebrigen Niederschlag durch tropfenweise hinzugefügten Alkohol möglichst ohne Ueberschuss wieder in Lösung gebracht hatte und nun die Flüssigkeit in ähnlicher Weise, wie man krystallinischen Weinstein aus Kalilösungen mit Weinsäure zur Ausscheidung bringt, mit einem Glasstabe rieb, bekam er aus allen solchen Proben das jodwasserstoffsäure  $\beta$ Chinin in Gestalt eines sandigen Pulvers ausgeschieden, wiewohl nicht immer sogleich, aber doch jedenfalls nach einigen Stunden.

c. *Chinoidinum purum* will ich das farblose Präparat nennen, welches Winckler (Jahresb. für 1847 S. 146) aus dem schwarzbraunen, aber sonst ganz richtig aus China regia gewonnenen Chinoidin mit concentrirter Schwefelsäure darzustellen gelehrt und dann, wie oben schon angeführt, *reines Chinoidin* und *amorphes Chinin* genannt hat. De Vrij (am angef. O. p. 36) hatte davon aus Winckler's Händen eine von demselben selbst bereitete Probe erhalten und dadurch Gelegenheit, die Genauigkeit einiger der Angaben sowohl von Winckler als auch von van Heijningen bis zu einem gewissen Grade zu constatiren. Die Probe war nämlich hell bernsteingelb, leicht zerreiblich, bei  $+100^{\circ}$  schmelzbar, in Alkohol völlig und in Aether fast ganz löslich, gab nach dem Auflösen in Säuren mit Chlorwasser und Ammoniak die bekannte (Jahresb. für 1854 S. 3) Chinin-Reaction, zeigte in ihrer Lösung mit Alkohol ein nur sehr schwaches Rotationsvermögen nach Rechts, während  $\alpha$ Chinin eine starke Rotation nach Links besitzt, und gab bei der vorhin in b speciell angeführten Behandlung mit oxalsau-rem Ammoniak (worin sie sich bis auf eine sehr geringe Menge von einer braunen, harzigen Substanz auflöste) und schliesslich mit Jodkalium beim Rühren einen sandigen Niederschlag von jodwasserstoffsau-rem  $\beta$ Chinin, und daraus zieht De Vrij nun den Schluss, dass das reine Chinoidin von Winckler eine Mischung betreffe von  $\beta$ Chinin, welches die erwähnte Färbung mit Chlorwasser und Ammoniak bedingt, und von einer neuen wirklich amorphen und amorphen Salze bildenden Chinabase, welche auch das Krystallisiren des damit gemengten  $\beta$ Chinins verhindert. Während also Winckler darin nicht das  $\beta$ Chinin bemerkte, hat van Heijningen die letztere amorphe Chinabase übersehen, worüber jedoch für beide wegen der Zeit, wo sie damit experimentirten, ein Vorwurf wohl nicht zu rechtfertigen sein würde. Als De Vrij dann die neue amorphe Chinabase daraus für eine genauere Untersuchung zu isoliren versuchte, wollte ihm eine völlige Trennung noch nicht glücken, und bleibt eine genauere Kenntniss derselben noch neuen Studien zu erforschen vorbehalten, gleichwie auch die Nachweisung, ob die von Mehreren und namentlich von van Heijningen in dem Chinoidin angenommene farblose, harzige Masse, wie wohl möglich, diese amorphe Chinabase betrifft oder nicht. Das Weitere über die neue amorphe Chinabase ist bereits S. 90 in diesem Jahresberichte referirt worden.

d. *Chinoidinum chinovicum*. Bei dem weiteren Verfolge seiner im Jahresberichte für 1864 S. 75 bereits mitgetheilten, sehr erfolgreichen Bestrebungen, der bis dahin ganz vernachlässigten Chinovasäure die ihr offenbar gebührende Anerkennung und Verwendung als Heilmittel zu verschaffen, ist De Vrij (am angef. O. S. 39) in Erwägung des Umstandes, dass sowohl von ihr als auch von dem Chinoidin in einigen Chinin-Fabriken grosse Massen unbenutzt lagern, aber auch, namentlich die erstere, noch reichlicher gewonnen werden könnten und daher sehr billige Nebenproducte betreffen, auf den Gedanken gekommen zu versuchen, ob man nicht durch Verbindung beider Körper ein noch zweckmässigeres Fiebermittel herstellen könne, als sie es schon für sich sind, zumal das Chinoidin wegen seiner Klebrigkeit manche Unbequemlichkeit bei der Dispensation herbeiführt, und hat derselbe auch dadurch seinen Zweck erreicht, dass er 9 Theile echtes Chinoidin des Handels durch Kochen mit einer verdünnten Lösung von 2 Theilen Salmiak in Wasser auflöste und die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit mit einer kalten Lösung von chinovasaurer Kalkerde versetzte. Es entsteht dann ein voluminöser, flockiger Niederschlag, den man abtropfen lässt, auspresst, wiederholt mit Wasser auswäscht, zwischen Papier presst, in gelinder Wärme trocknet und zu Pulver zerreibt, welches nun sehr bequem sowohl in Pulvern als auch Pillen dispensirt werden kann, und welches die tonischen und fieberwidrigen Wirkungen der China in sich vereint besitzt. Die Chinovasäure dazu kann der Apotheker auch leicht selbst aus den Rückständen der Chinarinden sowohl von Decocten als auch von Extracten gewinnen, indem dieselben durch kaltes Behandeln mit verdünnter Kalkmilch und Filtriren eine sogleich anwendbare Lösung von chinovasaurem Kalk geben. Zum reinigenden Auflösen des Chinoidins hierzu darf selbstverständlich kein oxalsaures Ammoniak angewandt werden.

Es ist klar, dass das neue Präparat eine Mischung der Salze von Chinovasäure mit allen den Chinabasen, welche das Chinoidin einschliesst, nach den Verhältnissen ist, wie sie in dem letzteren vorkommen.

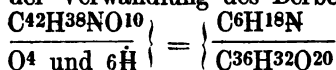
Bei dieser Gelegenheit hat De Vrij auch die Beschaffenheit und Löslichkeit von sowohl

*Chinovasaurem  $\alpha$  Chinin* als auch von *Chinovasaurem  $\beta$  Chinin* geprüft. Beide schlagen sich völlig amorph nieder, wenn man eine neutrale Lösung von einem chinovasauren Alkali mit der Lösung von Salzen dieser beiden Chinabasen versetzt. Das chinovasaure  $\alpha$ Chinin ist so schwer löslich, dass eine kalte Lösung von dem gewöhnlichen schwefelsauren Chinin in Wasser, welche bekanntlich nur wenig aufgelöst enthält, mit einem chinovasauren Alkali noch einen reichlichen Niederschlag hervorbringt. (Vergl. den Artikel „Sitz der Chinabasen“ in der Pharmacognosie S. 82).

*Berberinum*. Das *Berberin* ist von Kletzinsky (Schweiz. Wochenschrift f. Pharmac. 1866 S. 86) mit unterchlorigsaurem Na-

tron einer Destillation unterworfen worden, und hat er dabei *Propylamin* erhalten, während in der Retorte ausser Kochsalz noch eine stickstofffreie organische Substanz zurückgeblieben war, die aber wegen ihrer leichten Zersetzung nicht isolirt werden konnte. Inzwischen ist er doch schon der Ansicht, dass das Auftreten des Propylamins ganz ungezwungen zu der Annahme führe, dass jene Substanz, ein gelber Farbstoff, die *Moringersäure* betreffe und dass daher das Berberin mit

*Moreapropylamin* zu bezeichnen sey. Seiner Ansicht nach würde der Process der Verwandlung des Berberins so verlaufen:



mithin aus 1 Atom Berberin mit 4 Atomen Sauerstoff und 6 Atomen Wasser 1 Atom Propylamin und 1 Atom Moreagerbsäure hervorgehen, und behält sich Kletzinsky vor, das Auftreten der letzteren noch weiter ausser Zweifel zu setzen.

Inzwischen hat die Moreagerbsäure zwar nach Wagner die angenommene Zusammensetzung, aber nicht nach Hlasiwetz & Pfandler (Jahresb. für 1863 S. 20), und dürfte sich daher die Zersetzungsweise bei der angekündigten genaueren Erforschung wohl noch anders ergeben.

*Ureum.* Der *Harnstoff* kann sich, wie jetzt Dr. Lehmann (Buchn. N. Repert. XV, 224) gefunden hat, mit Phosphorsäure zu einem in schönen, luftbeständigen, grossen, glänzenden und in Wasser leicht löslichen rhombischen Krystallen anschliessenden Salze von der Formel  $C_2H_8N_2O_2 + H_3P$  verbinden. Ob dasselbe auch Beachtung in der Heilkunde finden wird, steht zu erwarten.

#### 4. Eigenthümliche neutrale organische Körper.

*Alloxanum.* Ein 4 Jahre lang aufbewahrt gewesenes *Alloxan* fand Otto (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. IV, 256) vollständig zersetzt und grossentheils in Alloxantin verwandelt. Die Nebenproducte konnten wegen zu geringer Menge nicht verfolgt werden (diese Zersetzungsweise ist jedoch schon von Heintz — Jahresber. für 1861 S. 162 — gründlich erforscht worden, dessen Resultate Otto nicht bekannt gewesen zu seyn scheinen).

*Pepsinum.* Veranlasst durch den im vorigen Jahresberichte, S. 162, mitgetheilten Commissionsbericht über das *Pepsin* von Guibourt hat Lemkes (Tijdschrift voor wetenschappelijke Pharmacie. 4 Ser. II, 164) seine über diesen merkwürdigen Körper gemachten Erfahrungen mitgetheilt, welche ausweisen, dass er der Reindarstellung desselben wenigstens sehr nahe gekommen ist und dass daher auch die von ihm daran gefundenen Eigenschaften mit denen von Anderen dafür angegebenen nicht übereinstimmen. Leider hat er seine Bereitungsweise noch nicht mitgetheilt, sondern



nur erst eine Portion von dem danach dargestellten Pepsin an die „Académie impériale de Médecine“ nach Paris gesandt, und jedem Gelehrten, welcher Nachprüfungen damit machen will, eine Probe davon mitzutheilen versprochen.

Dieses nach seiner Methode bereitete Pepsin besitzt folgende Eigenschaften:

Es bildet ein fast farbloses und geschmackloses Pulver, giebt mit Wasser eine neutral reagirende Lösung, welche Milch bei  $+40^{\circ}$  zum Gerinnen bringt, und weder durch Salpetersäure noch durch Kaliumeisencyanür und Quecksilberchlorid gefällt oder sichtbar verändert wird. Dagegen wird sie durch Bleizucker und noch mehr durch Bleiessig reichlich weiss gefällt, so wie sie auch mit Gerbsäure, Platinchlorid und Goldchlorid so gefärbte Niederschläge gibt, wie diese Reagentien selbst gefärbt sind.

Vertheilt man ferner 25 Grammen (= 400 Gran) eines feuchten Fibrins, welche bei  $+100^{\circ}$  getrocknet 5,5 Grammen (= 88 Gran) trocknen Fibrins geben würden, in 50 Grammen (= 800 Gran) Wasser, dem so viel Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht (0,54 Grammen oder  $8\frac{3}{4}$  Gran) zugesetzt worden ist, als 0,19 Grammen (= 3 Gran) wasserfreies kohlen-saures Natron zur Sättigung gebrauchen, und bringt man in die Mischung 0,1 Gramm (16 Gran) des von Lemkes bereiteten und bei  $+40$  bis  $45^{\circ}$  getrockneten Pepsins, so hat binnen 2 Stunden eine klare und vollständige Lösung des Fibrins stattgefunden, während unter denselben Umständen, aber ohne Zusatz von dem Pepsin, das Fibrin durch die blosse Salzsäure in Zeit von 6 Stunden keinerlei Veränderung erfuhr. Eben so ist 0,1 Gramm des Pepsins fähig, 25 Grammen coagulirtes Eiweiss in 12 Stunden zur Auflösung zu bringen.

Dieses Pepsin besitzt also in einer 6 Mal geringeren Quantität eine 38 Mal so grosse verdauende Kraft, wie das der französischen Commission, und daher zu bedauern, dass er uns nicht auch schon die Bereitung lehrt.

Die französische Commission hatte ferner angegeben, dass man durch Salpetersäure erfahren könne, ob die Lösung des Fibrins oder Albumins durch die dabei angewandte Säure oder durch das Pepsin erfolgt sey, indem sie nämlich in der mit Säure hervorgebrachten Lösung einen weissen Niederschlag hervorbringe, aber nicht in der mit Pepsin bewirkten Lösung. Dieser nach der französischen Commission bei der Prüfung des Pepsins nothwendig zu berücksichtigende Umstand wird nun aber durch Lemkes Beobachtungen sehr in Frage gestellt, theils schon dadurch, dass sich das Fibrin ohne das Pepsin durch dieselbe relative Menge von Salzsäure weder veränderte noch auflöste, theils aber auch dadurch, dass er in der mit Pepsin bewirkten Lösung mit Salpetersäure zwar einen reichlichen weissen Niederschlag bekam, der sich aber in hinzugefügtem Wasser wieder auflöste, dann durch mehr Salpetersäure wieder erschien und durch Wasser nochmals aufgelöst wurde. Eine verdünnte Lösung würde also mit wenig Salpetersäure keinen und eine concentrirte Lösung einen beliebig immer in Was-

ser wieder lösbaeren Niederschlag geben, woraus Lemkes gewiss richtig folgert, dass man mit Salpetersäure nicht sicher erfahren könne, ob die Lösung (Verdauung) des Fibrins oder Albumins durch Säure oder durch Pepsin bewirkt worden sey, und dass also diese Probe nothwendig einer Revision unterzogen werden müsse.

*Santoninum.* Das *Santonin* =  $C^{30}H^{36}O^6$  absorbirt, wie Sestini (Bullet. de la Soc. chim. V, 202) gefunden hat, sehr leicht Chlorgas, wenn man es in Wasser suspendirt und dieses Gas hinein leitet, indem es sich dabei in eine weisse voluminöse Masse verwandelt dadurch, dass das Chlor daraus Wasserstoff wegnimmt und diesen in äquivalenter Menge ersetzt, und dass es also einerseits Salzsäure und anderseits verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte hervorbringt. Je nach der Art und Dauer der Einwirkung des Chlors war dieses chlorhaltige Product entweder

*Trichlorsantonin* =  $C^{30}H^{30}Cl^3O^6$ , welches aus Alkohol in durchsichtigen geschobenen Prismen krystallisirt, oder

*Bichlorsantonin* =  $C^{30}H^{32}Cl^2O^6$ , welches in kleinen zu milchweissen Warzen vereinigten Blättchen krystallisirt und welches 1847 schon von Heldt dargestellt worden war, oder

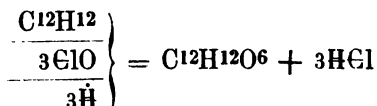
*Monochlorsantonin* =  $C^{30}H^{34}ClO^6$ , welches schwer rein und frei von noch unverändertem Santonin erhalten werden konnte.

Eine künstliche Bildung des Santonins ist bei der Zersetzung des Hyoscyamins bereits S. 271 mitgetheilt worden.

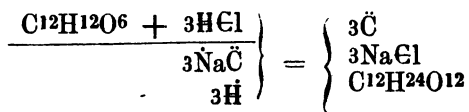
## 5. Alkohole.

a) *Sechsatomige Alkohole.* Nachdem es Carius (Jahresber. für 1865 S. 164) geglückt war, das erste Beispiel für einen 4 atomigen Alkohol (den Propylphycit) künstlich hervorzubringen, hat er jetzt (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVI, 323) auch einen sechsatomigen Alkohol hervorgebracht und diesen

*Phenose* genannt. Derselbe ist nach der Formel  $C^{12}H^{24}O^{12}$  zusammengesetzt, also mit dem Traubenzucker polymerisch, und er wird erhalten, wenn man zunächst 1 Atom Benzin ( $C^{12}H^{12}$ ) mit 3 Atomen Unterchlorigersäure ( $1 = ClO$ ) und 3 Atomen Wasser zusammenbringt, wobei sie sich nach



direct in das in Blättchen krystallisirbare *Trichlorhydrin* =  $C^{12}H^{12}O^6 + 3HCl$  verwandeln, und diesen Körper nun mit einer Lösung von kohlensaurem Natron behandelt, wobei er sich nach

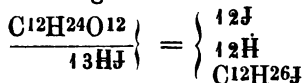


unter Entwicklung von Kohlensäuregas ganz einfach in Chlornatrium und in Phenose verwandelt.

Diese Phenose ist eine feste, amorphe, an der Luft zerfliessliche, schwach süß und hintennach scharf schmeckende Masse, die sich leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether löst. Beim Erhitzen bis zu  $+100^{\circ}$  beginnt sie schon sich mit einem Geruch nach Caramel zu zersetzen und dann wird sie ganz zerstört.

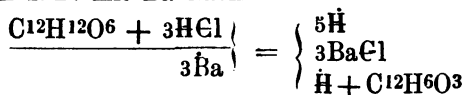
Dass diese Phenose ein 6atomiger Alkohol ist, folgt schon aus der Zusammensetzung einer daraus mit Bleioxyd hervorgebrachten Verbindung =  $C^{12}H^{12}O^6 + 6Pb$ , zu welcher also in der Phenose  $6\dot{H}$  gegen  $6\dot{Pb}$  ausgewechselt worden waren. Sie ist nicht gährungsfähig.

Mit Jodwasserstoff bildet diese Phenose unter Abscheidung von Wasser und Jod merkwürdigerweise nach



*Capronyljodür* =  $C^{12}H^{26}J$ , und aus allen diesen Thatfachen folgert Carius, dass nicht allein diese Phenose, sondern auch alle Zuckerarten sechsatomige Alkohole seyen, und dass diese offenbar mit den Fetten im chemischen Zusammenhang ständen.

Wird das Trichlorhydrin dagegen sogleich in der Wärme mit Alkalien behandelt, so entsteht wenig oder keine Phenose, sondern statt derselben z. B. mit Ba nach

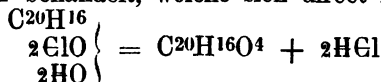


*Benzensäure* =  $\dot{H} + C^{12}H^6O^3$ , welche sich um  $C^2H^4$  weniger von der Benzoesäure unterscheidet und mit derselben also homolog ist.

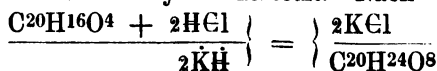
b. *Vieratomige Alkohole*. Dem ersten Beispiel von vieratomigen Alkoholen, dem *Propylphycit* von Carius (Jahresber. für 1865 S. 164), hat bereits Neuhoff (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVI, 342) ein zweites Glied hinzugefügt, welches derselbe

*Naphten-Alkohol* nennt und den er nach der Formel  $C^{20}H^{24}O^8$  zusammengesetzt fand.

Dieser Alkohol wird hervorgebracht, wenn man zunächst 1 Atom Naphtalin =  $C^{20}H^{16}$  mit 2 Atomen unterchloriger Säure und 2 Atomen Wasser behandelt, welche sich direct nach



zu *Naphtendichlorhydrin* vereinigen, und wenn man darauf diesen Körper mit 2 Atomen Kalihydrat zersetzt. Nach



entsteht dann daraus ganz einfach nur Chlorkalium und der vieratomige Naphten-Alkohol.

Dieser Alkohol krystallisirt in wohl ausgebildeten Prismen, wird an der Luft leicht braun, schmilzt leicht, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber kaum in Wasser, liefert mit Bleioxyd eine Verbindung =  $C^{20}H^{16}O^4 + 4Pb$ , bei deren Bildung also  $4H$  gegen  $4Pb$  ausgewechselt werden, und bei der Oxydation mit Salpetersäure eine *Naphthoxalsäure* =  $C^{20}H^{16}O^{12}$ .

Die Bereitungsweise und weiteren Eigenschaften sowohl dieser Benzensäure als auch der vorstehenden Phenose müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

Sollten nicht die Kohlehydrate von der Formel  $C^6H^{10}O^5$  oder  $C^{12}H^{20}O^{10}$  (Stärke, Dextrin, Rohrzucker etc.), oder die vielleicht auf künstlichem Wege in ähnlicher Art, wie Phenose, darstellbaren analogen Körper die noch fehlende Klasse von fünfatomigen Alkoholen betreffen?

c. *Dreiatomige Alkohole.* Besonders im Jahresberichte für 1856, S. 139, habe ich mitgetheilt, wie es Berthelot geglückt ist, aus dem Zellstoff, der Stärke, dem Dextrin, Arabin und den Zuckerarten bis zu 3 Atomen Wasser auszuschneiden und dieselben durch eben so viele Atome von Säuren, namentlich organischen, in der Art zu ersetzen, dass daraus dem essigsauren Aethyloxyd völlig analoge Producte (Säure-Aether) hervorgehen, welche jenen Substanzen die Bedeutung von dreiatomigen Alkoholen zu vindiciren völlig geeignet waren.

Was diese Säure-Aether mit Essigsäure anbetrifft, so stellte sie Berthelot aus jenen Substanzen durch Erhitzen mit Essigsäurehydrat =  $H + C^4H^6O^3$  dar, und zeigt nun Schützenberger (Journ. de Pharmacie et de Chemie 4 Ser. II, 376), dass damit wohl der Zweck erreicht werden kann, aber nur bei einem sehr zeitraubenden (40 bis 50 Stunden langen) Erhitzen und auch dadurch nur mit Erzielung einer verhältnissmässig geringen Menge von dem Säure-Aether, dass dagegen mit wasserfreier Essigsäure  $\rightleftharpoons C^4H^6O^3$  der Process eben so leicht und rasch als mit völliger Verwandlung jener Substanzen in Essigsäure-Aether ausgeführt werden kann, und meist bedarf es dabei keiner stärkeren Erhitzung als die wasserfreie Essigsäure zum Sieden erfordert.

Ungefähr bei  $+138$  bis  $140^\circ$ , und höchstens bei  $+160^\circ$  fangen jene, gewöhnlich in der wasserfreien Essigsäure unlöslichen 3atomigen Alkohole an, von derselben corrodirt und aufgelöst zu werden, indem sie sich mit ihr in Essigsäure-Aether und in Essigsäurehydrat umsetzen, unter Entwicklung von so vieler Wärme, dass der einmal begonnene Process sich von selbst durch die ganze Masse hindurch fortsetzt und schon in einigen Minuten vollendet ist.

Alle die so entstehenden Essigsäure-Aether sind in dem Essigsäurehydrat löslich, aber je nach dem angewandten 3atomigen Alkohol in Wasser entweder ebenfalls löslich oder unlöslich. In

dem letzteren Falle braucht man nur die syrupdicke Lösung des Säure-Aethers in dem Essigsäurehydrat in Wasser zu zertheilen und den abgeschiedenen Aether mit Wasser auszuwaschen, um denselben rein zu erhalten. In dem ersteren Falle dagegen verdünnt man die syrupdicke Lösung mit Wasser, entfärbt die Flüssigkeit mit Thierkohle und verdunstet im luftleeren Raume über Kalk, wobei dann der in Wasser lösliche Säure-Aether rein zurückbleibt.

Der *essigsäure Zellstoff* entsteht erst bei  $+ 160^{\circ}$  und bildet im reinem Zustande eine weisse, feste und amorphe Masse, die sich weder in Wasser noch in Alkohol löst, und welche sich beim Erhitzen mit Kalilauge in essigsäures Kali und regenerirten Zellstoff umsetzt.

Von *essigsaurer Stärke* existiren zwei farblose und feste Producte, welche ungleich viel Wasseratome gegen Essigsäure-Atome ausgewechselt enthalten. Der *eine* Aether, welcher am meisten Essigsäure enthält, ist in Wasser löslich und schmeckt bitter, während der *andere* Aether in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol auflöst. Beide erzeugen mit Kalilauge sehr leicht essigsäures Kali und Dextrin.

Die Essigsäure-Aether von *Rohrzucker*, *Glucose*, *Lactose*, *Mannit* und *Dulcit* sind in Wasser löslich, fest oder doch sehr steif und von bitterem Geschmack.

Aehnliche Producte oder Säure-Aether hat Schützenberger ferner auch bei der Behandlung der sogenannten

*Glucoside* und verschiedenen Farbstoffe beim Erhitzen mit wasserfreier Essigsäure erhalten.

Durch Erhitzen aller dieser Säure-Aether mit kaustischem Ammoniak sollen stickstoffhaltige, den organischen Basen angehörige Verwandlungsproducte entstehen.

Analysen der bereits erhaltenen Producte und die weitere Verfolgung dieses Gegenstandes stellt Schützenberger in Aussicht.

*Gossypium*. Während man wohl jede Art von sonst nur guter und reiner *Baumwolle* für die Bereitung von

*Gossypium fulminans* gleich zweckmässig hätte halten können, hat Dawson (Polytechn. Centralblatt 1866, S. 75) nun gefunden, dass man langfasrige Baumwolle dazu anwenden muss, wenn es sich um die sichere Herstellung einer in Aether völlig löslichen und damit ein gut haftendes Collodium gebenden *Schiesswolle* handelt, namentlich wenn das Collodium davon in der Photographie angewendet werden soll.

Die langfasrige Baumwolle scheint wohl die Samenhaare von *Gossypium arboreum* zu betreffen.

*Collodium morphinatum* wird nach Dr. Caminiti (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 132) erhalten, wenn man 1 Theil salzsaures Morphin in 30 Theilen Collodium elasticum auflöst.

*Saccharum canneum*. Bei seinen im Auftrage der Polizei-Behörde zu Dublin vorgenommenen Prüfungen der am meisten ge-

bräuchlichen Nahrungsstoffe nahm Cameron (Journ. de Ch. méd. 3 Ser. I, 413) auch die wohlbekannte in London etc. sehr viel benutzte

*Moscowade* (Cassonade, Rohrzucker, Thomaszucker, Sandzucker etc.) der Specereiläden vor, und wurde er dabei nicht wenig überrascht, als er unter einem Mikroscope darin Millionen von kleinen Insecten entdeckte, welche theils Scarabaeen und theils Acaroiden (Milben) waren, von denen darin die ersteren als Fleischfresser nur auf Kosten der letzteren zu leben und daher auf diese eine unaufhörliche Jagd zu machen schienen.

Die *Scarabaeen* erscheinen in dem Zucker unter einer Loupe oder besser Mikroscope zunächst als röthlichen Staubkörnern ähnliche und sich bewegende Punkte, an denen man dann aber bei einer genaueren Betrachtung scharfe Kiefer, schuppige Köpfe mit 2 sich stets bewegenden und federbuschähnlichen Fühlhörnern, eine bronzefarbige Körperdecke und mit spitzen Krallen versehene Füsse erkennt. Im Innern einiger Zuckerklumpen kann man auch die in eine raue Hülle eingeschlossenen Larven und Puppen dieser *Scarabaeen* auffinden.

Die *Acaroiden* treten unter einem Mikroskop so zahlreich hervor, dass der Zucker durch sie förmlich belebt erscheint, und sollen sie so hässliche Thierchen sein, wie man sie sich nur vorstellen könnte, und auf dem ersten Blick den Krätzmilben ähnlich aussehen, aber länger, rauhaariger und mit grösseren Krallen versehen sein. Sie haben 8nervige, feste, von harten und glänzenden Schienen umgebene und in wahre gekrümmte, scharfe Dolche auslaufende Beine. Der Kopf besteht aus einem Apparate von gegen einander gerichteten Zangen, welche Röhren und zum Einfangen von Nahrungsstoffen bestimmt zu sein scheinen. Sie zeigen sich fast halberstarzt, wenigstens so unbeweglich, dass sie ihre Beine und Saugrüssel kaum ein wenig rühren, jedoch nicht immer, indem sie, wenn man sie unter einem Mikroskop betrachten will, auf der Glasplatte so rasch zu entfliehen suchen, dass man ihnen auf dieser Flucht kaum folgen kann, und besitzen sie ein so zähes Leben, dass sie zwischen 2 Glasplatten eingeschlossen erst nach 1 bis 2 Stunden sterben. Ihre Vermehrung scheint eben so, wie bei anderen *Acarus*-Arten, ohne besondere Befruchtung der Weibchen stattzufinden, die Mutter denselben also schon bei der Geburt diese Fähigkeit ertheilt zu haben. — Dr. Hassall soll schon 1863 bei der Prüfung von 72 Rohrzuckerproben 100,000 solcher Thierchen in 1 Pfunde des Zuckers oder 200 in 1 Gramm (= 16 Gran) beobachtet haben, während Cameron 84, 200, 536 und selbst 1000 Stück derselben in allemal 1 Gramm von 4 verschiedenen Zuckerproben dieser Art zählte.

Diese Zuckermilben sind so begierig nach Menschenfleisch, dass sie aus dem Zucker auf die Haut der Personen, welche mit demselben handeln oder ihn anwenden, übergehen und in derselben, wiewohl nur an den mit dem Zucker eine gewisse Zeit lang in Berührung gewesenen Körpertheilen, diejenige Art von Krätze hervor-

rufen, welche z. B. Handlungsdienern unter dem Namen *Zuckerkrütze* nicht unbekannt ist, und dürfte man daher auch wohl anzunehmen berechtigt sein, dass der Genuss des mit einer solchen Unzahl von lebenden und so lebenszähnen Zuckermilben gemengten Zuckers im Innern des Organismus nicht ohne nachtheilige Folgen für die Gesundheit sein kann.

Im gereinigten Rohrzucker kann man dagegen nur stellenweise einige Reste der Häutung, aber keine lebendige Zuckermilben auffinden, offenbar weil ihnen darin die so nöthige stickstoffhaltige Nahrung fehlt.

Zur Unterscheidung zwischen Rohrzucker und Traubenzucker (Glucose) scheint Nicklés (Buchn. N. Repert. XV, 359) in dem *zweifach Chlorkohlenstoff* =  $\text{C}\text{Cl}_2$  oder  $\text{C}^2\text{Cl}^4$  ein sicheres Mittel gefunden zu haben.

Schliesst man nämlich den Rohrzucker mit diesem Chlorkohlenstoff in eine Röhre ein, und setzt man diese dann einige Stunden lang einer Temperatur von nahe  $+100^\circ$  aus, so bedeckt sich der Zucker allmählig mit braunen Flecken, die sich dann immer weiter vergrössern und zuletzt zusammenfliessen, so dass die ganze Zuckermenge eine dunkle Färbung bekommt und zuletzt in eine theerartige Masse übergeht, aus welcher man durch Wasser dann Traubenzucker ausziehen kann.

Stellt man denselben Versuch mit Traubenzucker an, so bleibt dieser ganz unverändert, und Nicklés ist daher der Ansicht, dass der Chlorkohlenstoff mit dem Rohrzucker eine kleine Menge Salzsäure erzeuge, welche den Rohrzucker in bekannter Weise in Traubenzucker verwandele und einen Theil zu einem humusartigen Körper zersetze, indem schon Boullay gezeigt habe, wie leicht die Salzsäure den Rohrzucker schwärze, und indem die Schwärzung des Rohrzuckers nicht zum Vorschein komme, wenn man denselben mit etwas Magnesia vermische und dann mit dem Chlorkohlenstoff erhitze, und führt Nicklés dann noch die Resultate von mehreren Versuchen an, welche seine Ansicht völlig bestätigen.

Die Nichtschwärzung des Traubenzuckers (welcher bekanntlich auch durch Salzsäure zerstört und geschwärzt wird) erklärt Nicklés mit der Annahme, dass dazu die sich erzeugende Menge von Salzsäure zu gering, die Temperatur zu niedrig, und dass bei dem Versuch kein Wasser zugegen sei, der Traubenzucker überhaupt also weniger leicht durch Salzsäure zersetzt und geschwärzt werde, als der Rohrzucker.

Ebenso hat Nicklés gefunden, dass auch Bleisuperchlorid bei einer ähnlichen Anwendung den Rohrzucker schwärzt, unter welcher sich der Traubenzucker nicht dadurch färbt.

*Saccharum grumosum*. Die in den Jahresberichten für 1857 S. 146 und für 1858 S. 154) nach Böttger mitgetheilte Reaction des *Traubenzuckers* auf Bismuthum subnitricum zur Erkennung desselben, namentlich im diabetischen Harn, fällt nach Francqui & Van de Vyvere (Journ. de Pharm. d'Anvers XXI, 264) sicherer

und deutlicher aus, wenn man eine durch nicht flüchtige, organische Körper (Zucker, Dextrin, Weinsäure) bewirkte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in einem Ueberschuss von Kalilauge, anstatt jenes Wismuthpräparats, anwendet und demzufolge am zweckmässigsten eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit vieler Kalilauge versetzt, das Gemisch erwärmt und eine Lösung von Weinsäure tropfenweise zusetzt, bis sich das ausgeschiedene Wismuthoxyd gerade wieder aufgelöst hat, was schon viel früher erfolgt, als die überschüssige Kalilauge durch die Weinsäure gesättigt worden ist. Diese alkalische Flüssigkeit ist nun das Reagens auf Traubenzucker, und setzt man zu einer Lösung desselben, z. B. zu diabetischem Harn, einige Tropfen, so erfolgt beim Kochen der Mischung alsbald Reduction und Abscheidung von metallischem Wismuth in Gestalt eines schwarzen krystallinischen Pulvers an der Wand des Glases.

Von den Körpern, welche der Harn natürlich enthält und auch widernatürlich enthalten kann, kommen hier nur Albumin und Schwefelwasserstoff, als für dessen Prüfung mit diesem Reagens hinderlich, in Betracht, indem bei Gegenwart des ersteren sich die Mischung braun färbt und bei der des letzteren schwarzbraunes Schwefelwismuth gefällt wird; man entfernt sie deshalb vorher durch einfaches Erhitzen und Abfiltriren des dabei coagulirten Albumins.

Braun (Zeitschrift für analyt. Chemie IV, 187) hat ferner gefunden, dass sich eine Lösung von Traubenzucker, wenn man sie am besten mit Kalilauge oder Natronlauge, aber auch mit Barytwasser, Kalkwasser und selbst mit kohlensaurem Natron vermischt und erhitzt, citronengelb färbt, und dass diese Färbung, wenn man in die gelbe Flüssigkeit eine Lösung von *Pikrinsalpetersäure* eintröpft, in tief Blutroth übergeht, und dass also eine Lösung von 1 Theil *Pikrinsalpetersäure* in 250 Theilen Wasser, auf die sich daraus von selbst ergebende Weise angewandt, ein brauchbares Entdeckungsmittel für Traubenzucker ist. Will man also eine Flüssigkeit auf diesen Zucker prüfen, so versetzt man sie mit etwas Natronlauge, erhitzt sie damit auf  $+ 90^{\circ}$ , setzt einige Tropfen der Pikrinsalpetersäure-Lösung zu und erhitzt nun zum Kochen: war die Traubenzuckerlösung verdünnt, so tritt eine tiefrothe und, war sie concentrirter, eine tief blutrothe Färbung ein. Dieselbe Reaction zeigen auch Fruchtzucker und Milchezucker, aber nicht Rohrzucker und Mannit.

Braun empfiehlt diese Reaction zur Entdeckung des Traubenzuckers in dem Harn der an Diabetes mellitus Leidenden und bemerkt, dass er wiederholt mit einem solchen Harn die Reaction sehr schön erhalten habe.

Inzwischen mag diese Reaction für Traubenzucker immerhin ganz charakteristisch sein, dass sie aber beim Harn nicht angewandt werden kann, hat gleich darauf Dr. Mankiewicz (Hager's Pharmaceut. Centralhalle VII, 137) gezeigt, indem Derselbe bei seinen Nachprüfungen gefunden hat, dass auch gesunder, Trau-



benzucker-freier Harn unter jenen Umständen dieselbe blutrothe Färbung hervorbringt, der Harn also einen Körper normal enthalten muss, welcher sie, gleichwie der Traubenzucker hervorbringt. Der Harnstoff des Harns bedingt sie nicht, aber welcher Bestandtheil desselben sie hervorbringt, will Mankiewicz weiter verfolgen. Braun (Pharmac. Centralhalle VII, 161) hat diese Angaben auch bereits schon als richtig anerkannt und gefunden, dass die Reaction weder von Harnstoff noch von Harnsäure bedingt werde, überlässt aber damit Mankiewicz die versprochene weitere Verfolgung mit dem Bemerken, dass seine Reaction so höchst empfindlich sei, um die geringe Menge von Traubenzucker, welche jeder normale Harn enthalte, ausweisen zu können.

Mankiewicz (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 443) hat nun auch schon die Körper im Harn gefunden, welche sich unter Mitwirkung von Alkalien durch Pikrinsalpetersäure tief blutroth färben; sie sind nämlich *Kreatin* und *Kreatinin*, welche im Harn nach geringen und variirenden Quantitäten vorkommen.

Eine neue Unterscheidung des Traubenzuckers von Rohrzucker ist schon bei diesem letzteren angegeben worden.

*Mel depuratum.* Bei der seit 25 Jahren oft wiederholten Reinigung des Honigs hat Heugel (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 23) mehrere der bekanntlich sehr zahlreichen Vorschriften dazu angewandt, ist aber mit keiner derselben befriedigt worden, selbst nicht mit der von Rebling (Jahresb. für 1858 S. 156) mit Gerbsäure und Kalkwasser, oder nach Harb (Jahresb. für 1862 S. 174) mit Kreide, weil ein mit Gerbsäure gereinigter Honig beim Verordnen mit Eisenpräparaten immer eine tintenartig gefärbte Mischung hervorbringe, wenn man nicht so wenig von der Gerbsäure anwende, dass die Absonderung des Niederschlags erst durch langes Kochen bewirkt werden könne, was aber auch ohne die Gerbsäure bei Anwendung von vielem Wasser und anhaltendes Kochen eben so gut zu erzielen sei, so dass also durch die Gerbsäure nichts gewonnen werde, und seiner Ansicht nach ein Zusatz von Gerbsäure so lange für unerlaubt erklärt werden müsse, als man den Honig auch ohne dieselbe und mit nicht nachtheiligen Mitteln zu reinigen im Stande sei. Ausserdem hält er die von Rebling neben der Gerbsäure empfohlene Anwendung von Kalkwasser für unpractisch, weil man davon eine grosse Menge zur Sättigung der freien Säure des Honigs anwenden müsse und dadurch eine entsprechend grosse Menge von Flüssigkeit erhalte (man kann auch wohl noch hinzufügen, dass der Honig um so dunkler gefärbt erhalten wird, je länger man ihn kocht, ganz insbesondere stark gefärbt, wenn man einen Ueberschuss von Kalkwasser zugesetzt haben sollte, in welcher Beziehung sich also wohl Kreide etwas besser eignen würde.)

Dagegen glaubt nun Heugel in der *Magnesia carbonica* ein vortreffliches Klärungsmittel für den Honig gefunden zu haben, indem man ihr seiner Ansicht nach jene und anderweitige Vorwürfe nicht würde machen können, wenn damit in der folgenden Weise operirt wird:

Man löst 25 Pfund rohen Honig in 12 Pfund reinem Brunnenwasser, erhitzt zum Kochen, entfernt den entstehenden Schaum, rührt 10 Drachmen pulverförmige *Magnesia carbonica* hinein und setzt das Erhitzen noch etwas fort. In wenigen Minuten ist der Honig dann so vollkommen geklärt, dass er sich nun von den ausgeschiedenen flockigen Massen selbst durch ein dichtes Colatorium abcoliren und bis zur richtigen Consistenz völlig klar bleibend abdunsten lässt.

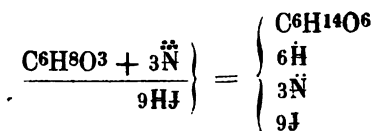
Gegen diesen Vorschlag dürfte sich vielleicht kein anderer Einwand machen lassen, als dass durch die Sättigung der, bekanntlich das Klären des Honigs so sehr erschwerenden Säuren (Milchsäure, Essigsäure etc.) mit *Magnesia* lösliche und daher in den Honig gelangende, purgirend wirkende *Magnesia*-Salze hervorgebracht würden. Bei einem guten Honig, wie er überhaupt in Apotheken nur als zulässig angesehen werden kann, dürfte der Gehalt an Säuren und mithin der ihrer Salze von *Magnesia* in dem Honig aber wohl kaum eine Bedeutung haben. — Sollte nicht Thonerdehydrat dieselbe Wirkung wie *Magnesia carbonica* besitzen, und jenen Verwurf dabei nicht im Gefolge haben? (Vergl. auch „Jahresbericht für 1860 S. 159“).

Diese Reinigungsweise ist übrigens bereits von Frederking (*Pharmac. Zeitschrift für Russland* V, 381) geprüft worden, und hat Derselbe gefunden, dass sie nichts zu wünschen übrig lasse, wenn man sie nur noch dadurch verbessern wolle, dass man allemal 25 Pfund Honig nicht in 12, sondern in 20 Pfund Wasser löst, und dass man nicht, wie Heugel, colirt, sondern durch Papier filtrirt.

Frederking hat ferner die Beobachtung gemacht, dass der Honig, wenn er bei dem Abdampfen ein specif. Gewicht von 1,45 erreicht hat, kein höheres specif. Gewicht mehr erlangt, wiewohl er bei einem weiteren Verdunsten doch noch  $\frac{1}{5}$  seines Gewichts verliert, aber dabei auch bedeutend dunkler gefärbt wird (der Verlust dürfte jedoch wohl nur Wasser seyn, aber wegen der dunklen offenbar durch Zersetzung des Zuckers bedingten Färbung dürfte es doch zweckmässig erscheinen, ein so weit gehendes Verdunsten nicht zu fordern).

*Mannitum* (Mannazucker) =  $C_6H^{14}O_6$ . In den Jahresberichten für 1849 S. 154, für 1850 S. 112 und für 1855 S. 124, ist angegeben worden, wie der Mannit mit Salpetersäure einen heftig explodirenden und daher sehr gefährlichen

*Nitromannit* (Knallmannit) =  $C_6H^{14}O_3 + 3\ddot{N}$  hervorbringt, einfach dadurch, dass der Mannit  $3\ddot{H}$  gegen  $3\ddot{N}$  auswechselt. Mills hat nun, wie schon S. 242 im Allgemeinen bemerkt wurde, gezeigt, wie dieser Körper durch Jodwasserstoffsäure wieder zu dem ursprünglichen Mannit regenerirt werden kann. Erhitzt man den Nitromannit mit einer angemessenen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,603 spec. Gewicht auf  $+ 81^\circ$ , so erhält man nach



unter Entwicklung von Stickoxydgas und unter Abscheidung von Wasser und von Jod den ursprünglichen Mannit =  $\text{C}^6\text{H}^{14}\text{O}^6$  regenerirt. (Vergl. den Art. „Glycerinum“ in diesem Bericht).

Die Differenz in den Angaben der chemischen Lehrbücher wegen der Frage, ob *Mannazucker* die Fehling'sche alkalische Kupferlösung reduciren oder nicht, hat Wittstein (dessen Vierteljahresschrift XV, 268) veranlasst, reinen Mannazucker darzustellen und denselben sorgfältig auf jene Fähigkeit zu prüfen, und er ist dabei zu demselben Resultat gekommen, wie Ludwig (Jahresber. für 1855 S. 124), nämlich dass er diese Fähigkeit nicht besitzt, und dass, wenn er sie zeigt, die Annahme einer beigemengten, auf das Kupfer reducirend wirkenden Substanz, namentlich Traubenzucker, völlig gerechtfertigt erscheint.

*Glycerinum.* Die neuen Erscheinungen über das Glycerin betreffen nur folgende Derivate desselben:

a. *Glonoinum* s. *Nitroglycerinum*. Dieses interessante Mittel (Jahresber. für 1863 S. 156) hat bekanntlich die beachtenswerthe Eigenschaft, dass es beim Erwärmen und durch einen Schlag mit höchst zerstörenden Wirkungen explodirt, so gewaltsam, dass man es zum Zersprengen von Steinmassen etc. im Grossen zu bereiten angefangen hat, wegen dieser Gefährlichkeit bei der Aufbewahrung und Versendung jedoch auch auf leicht erklärliche Schwierigkeiten gestossen ist.

Nun aber hat Nobel nach einem Bericht in dem „Hamburger Gewerbeblatt 1866 № 21“ von Stinde die Entdeckung gemacht, dass das Glonoin, wenn man es mit Methyl-Alkohol vermischt, weder beim Erhitzen noch durch den Schlag explodirt, dasselbe in dieser Mischung also ohne Gefahr aufbewahrt und versandt werden kann, am zweckmässigsten in Flaschen von Blech fest eingeschlossen.

Wird dann eine solche Mischung oder Lösung in Methyl-Alkohol mit dem 2 bis 3fachen Volumen Wasser vermischt, so scheidet sich das Glonoin mit allen seinen früheren Eigenschaften begabt wieder aus, und es kann dann zu allen Zwecken mit gleichen Erfolgen angewendet werden.

Das für technische Zwecke bestimmte Glonoin wird gewöhnlich Nitroglycerin oder

*Sprengöl* genannt, und daher nennt Stinde die nicht explodirende Lösung desselben in Methyl-Alkohol

*Anexplosives Nitroglycerin.* Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 241) bemerkt dazu, dass das Glonoin in gewöhnlich käuflichem Methyl-Alkohol so schwer löslich sey, dass man denselben zu diesem Endzweck erst wiederholt über Kalk rectificiren müsse, um weniger davon für die Lösung nöthig zu haben. In Betracht,

dass der Methyl-Alkohol noch eine seltene Waare sey, räth er ferner, dass man einmal absoluten Alkohol erproben möge, ob damit nicht derselbe Zweck erreicht werden könne, zumal das Glonoin sich darin viel leichter löse, was aber doch wohl nicht der Fall zu seyn scheint.

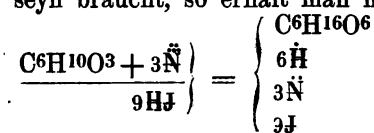
Kaum bedarf es noch erwähnt zu werden, dass man aus der Flüssigkeit, in welcher sich das Glonoin durch Wasser wieder ausgeschieden hat, den Methyl-Alkohol als auch Aethyl-Alkohol durch Destillation wieder gewinnen kann.

Aus Erkundigungen und weiteren eignen Nachforschungen über einen Fall, wo das Nitroglycerin sich zersetzt und schliesslich das Gefäss zersprengt hatte, zieht List (Polyt. Centralblatt 1866 S. 468) die folgenden beiden Schlüsse:

1. Das Nitroglycerin ist, gleichwie die Schiesswolle, einer freiwilligen Zersetzung unterworfen, die aber gefahrlos ist, wenn man dafür sorgt, dass das bei der Zersetzung sich entwickelnde Gas ungehindert weggehen kann. Beim ruhigen Stehen kann dieses durch losen Verschluss, bei Versendungen durch leicht anzubringende Sicherheits-Ventile geschehen. Weitere Untersuchungen müssen noch ergeben, ob die Zersetzung durch Vermeiden einer Erwärmung verhindert werden kann.

2. Das Nitroglycerin wird durch einen *allmählig* vermehrten Druck nicht zum Explodiren veranlasst, selbst wenn derselbe zu einer sehr grossen Kraft anwächst. Wird aber ein solcher Druck durch einen momentanen Stoss ausgeübt, so wird er ohnfehlbar eine Explosion der ganzen Masse zur Folge haben.

Wie schon im Vorhergehenden (S. 242) im Allgemeinen angedeutet wurde, ist es Mills geglückt, das Nitroglycerin =  $C^6H^{10}O^3$  +  $3\ddot{N}$  ganz einfach durch Jodwasserstoffsäure zu dem ursprünglichen Glycerin wieder zu reduciren. Erwärmt man es nämlich mit einer angemessenen Menge von Jodwasserstoffsäure, deren spec. Gewicht nur 1,5 zu seyn braucht, so erhält man nach



unter Entwicklung von Stickoxydgas und unter Abscheidung von Wasser und von Jod das ursprüngliche Glycerin wieder. (Vergl. im Vorhergehenden den Artikel „Mannitum“).

b. *Pinguedines*. Ueber die *Fette* sind die folgenden neuen Erfahrungen mitgetheilt worden:

*Quantitative Bestimmung der Fette, namentlich fetter Oele in Pflanzentheilen*. Dieselbe ist bei vielen derselben von Münch (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 8) auf die einfache Weise ausgeführt worden, dass er 5 Grammen von dem zu untersuchenden Pflanzentheile in eine 36 Centimeter lange und 18 Millimeter weite, unten zugeblasene Glasröhre brachte, dann 25 Grammen Aether darauf

goss, den Stand des Aethers aussen an der Röhre genau bezeichnete, dieselbe nun mit ihrem Inhalte gelinde erhitze, verschloss und die Masse darin 6 bis 8 Stunden lang unter öfterem Durchschütteln maceriren liess, den dabei etwa verflüchtigten Aether nach dem Erkalten genau bis zum früheren Stand ersetzte und nach dem Durchschütteln ruhig klären liess. Wägt man dann von der geklärten Lösung des Fettes in Aether z. B. 10 Grammen ab und lässt man den Aether davon auf einem tarirten Glasschälchen verdunsten, so kann die Menge des zurückbleibenden Fettes sehr leicht auf die angewandten 5 Grammen Substanz und dann auf Procente von derselben berechnet werden.

Auf diese Weise erhielt er aus den folgenden Pflanzenstoffen die beigesetzten Procente an Fett, verglichen mit denen anderer Chemiker:

Süssen Mandeln	55,4	—	Boullay	54,0
Bitteren Mandeln	52,0	—	Vogel	28,0
Weissen Mohnsamen	49,4	—	Berjot	46,0
Hanfsamen	35,5	—	"	28,0
Muskatnüssen	40,6	—	Schrader	32,0
Cacaokernen	47,4	—	Lampadius	46,0
Leinsamen	29,6	—	Berjot	34,0
Rübsamen	43,4	—	"	43,0
Senfsamen	31,8	—	Hofmann	24,0
Weissen Senfsamen	28,2	—	Robiquet	30,0
Crotonkernen	43,4	—	Brandes	17,0
Ricinuskernen	46,0	—	Geiger	46,1
Lorbeeren	31,8	—	Bonastre	21,0
Muskatblüthe	25,5			
Wallnusskernen	64,8	—	Berzelius	50,0
Haselnusskernen	59,4			
Mariendistelsamen	20,8	—	Bucholz	19,0
Baumwollsamem	18,4			
Eidottern	27,8	—	Prout	28,0

Dieses Verfahren empfiehlt Münch auch zur quantitativen Bestimmung anderer in Pflanzentheilen vorhandener Körper, z. B. der Chinabasen in Chinarinden, des Harzes in der Jalapenwurzel, des Amygdalins in bitteren Mandeln etc. — Inzwischen dürfte dabei beachtet werden müssen, dass der Aether auch andere Körper nicht auflöst, welche mit bestimmt werden sollen, wie z. B. Cinchonin etc., so dass also der Rückstand des Aethers, wenn dessen Bestimmung auch für die Fette ohne Weiteres immerhin genügen mag, doch in anderen Fällen noch genauer zu verfolgen seyn würde. — Aus der

*Jalapenwurzel* bekam Münch nach seinem einfachen Verfahren 12,8 Procent Rückstand, aus welchem kaltes Wasser 2,6 Proc. aufnahm; während Diehl (Jahresber. für 1865 S. 27) nur 1 Procent in Wasser löslicher Stoffe erhielt.

*Veränderung der fetten Oele im Verkehr mit der Luft*, aus der sie bekanntlich Sauerstoff aufnehmen, dabei an Gewicht zu-

nehmen, mehr oder weniger gefärbt, sauer, übelriechend und überhaupt, wie man zu sagen pflegt, *ranzig* werden. Ueber die dabei stattfindende Zunahme im Gewicht hat nun Cloez (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. II, 345) Versuche mit Sesamöl und mit Mohnöl angestellt und gefunden, dass sie sich je nach der Dauer der Berührung mit der Luft, besonders aber je nach der Farbe des Glases, durch welches man das Licht darauf mit influiren lässt oder ganz ausschliesst, sehr verschieden verhält. Er wog von beiden Oelen 6 Mal 10 Grammen auf tarirten flachen Glasschälchen, in deren jedes ein kleiner Glasstab zum öfteren Durchrühren eingelegt worden war, genau ab, stellte von beiden 1 Schälchen ganz ins Dunkle und die übrigen 5 der Reihe nach unter eine *farblose, rothe, gelbe, grüne* und *blaue* Glasglocke vom 16. July bis 12. December 1864, also 150 Tage lang, während welcher alle Oelportionen in bestimmten Zwischenräumen gewogen wurden.

Das *Sesamöl* hatte im Gewicht nach Procenten zugenommen unter der Glocke von

Tage:	farblosem Glas:	rothem Glas:	gelbem Glas:	grünem Glas:	blauem Glas:	im Dunklen:
10	1,26	0,09	0,12	0,05	0,80	0,00
20	2,58	0,27	0,41	0,23	2,45	0,01
30	3,17	0,48	1,03	0,76	3,32	0,02
40	3,26	0,82	1,84	1,39	3,76	0,03
60	2,98	1,78	3,19	2,69	3,88	0,07
80	2,72	2,84	3,88	3,54	3,70	0,13
100	2,61	3,38	4,17	4,01	3,57	0,18
120	2,73	3,76	4,42	4,38	3,60	0,24
150	3,00	4,41	4,74	4,85	3,99	0,35

Das *Mohnöl* hatte dagegen im Gewicht nach Procenten zugenommen unter der Glocke von

Tage:	farblosem Glas:	rothem Glas:	gelbem Glas:	grünem Glas:	blauem Glas:	im Dunklen:
10	2,08	0,04	0,06	0,02	0,74	0,00
20	4,59	0,11	0,32	0,08	3,65	0,03
30	5,21	1,24	2,68	1,16	5,49	0,05
40	5,20	3,22	4,71	3,07	6,13	0,08
60	4,61	5,98	6,67	6,09	5,87	0,18
80	4,12	6,59	6,68	7,01	5,58	0,72
100	4,11	6,72	6,84	7,29	5,60	2,04
120	4,42	6,98	7,08	7,54	5,80	3,77
150	4,98	7,26	7,33	7,86	6,18	6,38

Diese Resultate scheinen die folgenden Schlüsse im Allgemeinen recht wohl zu rechtfertigen:

Die trocknenden Oele absorbiren nicht allein rascher sondern auch viel mehr Sauerstoff, wie die schmierig bleibenden.

Die Aufnahme des Sauerstoffs erfolgt im Dunklen unverhältnissmässig langsam und, was interessant ist, hinter rothem, gelbem, grünem und blauem Glase anfangs zwar langsamer, als hinter farblosem Glas, aber nach einer gewissen Zeit um so viel rascher,

dass die Gewichtszunahme hinter dem farblosem Glase selbst auffallend übertroffen wird.

Die Wirkung des Sauerstoffs erscheint nicht bloss darin zu bestehen, dass er zur Bildung von Oxydationsproducten verbraucht und in Gestalt derselben zurückgehalten wird, sondern auch darin, dass er die Bildung flüchtiger Körper, als Wasser, Kohlensäure etc., veranlasst und in Gestalt dieser theilweise wieder austritt, indem z. B. das Sesamöl im Gewicht bis zu 40 Tagen allmählig zu dann wieder ab- und erst nach 100 Tagen von Neuem zunahm.

Einige andere Versuche mit einem trocknenden Oel bestätigen ferner die längst bekannte und practisch angewandte Thatsache, dass die das Trocknen begründende Veränderung des Oels nach einem grösseren Erhitzen desselben in Folge der dadurch bereits eingeleiteten Absorption von Sauerstoff viel rascher vor sich geht und fortschreitet, und dass diese Beschleunigung des Trocknens auch durch Vermischen des nicht erhitzten Oels mit einer Portion desselben, aber angemessen erhitzten Oel bewirkt werden kann, worin das sogenannte Firniss-Kochen und das Versetzen des Firnisses oder auch des noch nicht erhitzten Oels mit dem wohlbekannten Siccativ seine Erklärung findet.

Durch länger fortgesetzte Versuche hat ferner Groves (Pharmac. Journ. and Transact. VI, 156 und 249) sowohl die schon früher gemachte Angabe, dass eine Digestion der Fette mit angemessenen Mengen von Benzoe oder von frischen Pappelknospen das Ranzigwerden derselben in beachtenswerther Weise verlangsamt, bestätigt gefunden, als auch dieselbe zu erklären gesucht, und er ist dabei zu dem Resultat gekommen, dass es die ätherischen Oele in jenen Substanzen sind, welche durch ihre Wirkung auf die Proteinstoffe in den Fetten den schon von Pelouze (Jahresber. für 1865 S. 134) nachgewiesenen, das Ranzigwerden der Fette ausserordentlich befördernden Einfluss der Proteinstoffe vernichten und nur dadurch die Aufnahme von Sauerstoff verzögern oder, richtiger gesagt, auf den natürlichen Fähigkeitsgrad von reinen Fetten reduciren.

Zu dieser wahrscheinlich richtigen Erklärung ist Groves dadurch gelangt, dass er Fett auch mit anderen ätherischen Oelen (nämlich von Fenchel, bitteren Mandeln, Bergamotten, Zimmetcassie, Terpenthin, Lavandel, Orangenblüthen, Citronen, Rosen, Rosmarin, Kümmel, Muskatnuss, Sadebaum, Nelkenpfeffer, römischem Kümmel, Nelken, Sassafrasholz) so wie auch mit Kreosot und Perubalsam angemessen vermischte, dann sowohl mit dem dadurch aromatisirten als auch mit dem nicht dadurch aromatisirten Fette die rothe Quecksilberoxyd-Salbe unter gleichen Verhältnissen bereitete und aufbewahrte, und dass dann das bekannte, mit dem Eintritt des Ranzigwerdens des Fetts beginnende Verfärben der Salbe erst viel später anfang, wenn das Fett mit jenen Oelen versetzt worden war. Für diese Versuche vermischte er 1 Unze Fett mit 4 Tropfen von den Oelen, und am wirksamsten zeigten sich Kreosot, Perubalsam und die Oele von Nelken, Nelkenpfeffer und von

Sassafrasholz, und in Folge dieser Resultate hält es Groves auch für eben so zeitgemäss als zweckmässig, dass ein solcher Zusatz bei Salben, wo ein leichtes Ranzigwerden derselben sehr unangenehm wird, von Aerzten und Pharmacopoeen gestattet werde, zumal wenn man dazu ein solches harmloses Oel auswähle, wie es das Oel aus dem bekannten Nelkenpfeffer ist, welches er dazu am geeignetsten hält.

Bei diesen Versuchen hat Groves auch die Erfahrung gemacht, dass ein Fett um so eher beginnt ranzig zu werden, in je höherer Temperatur man dasselbe aus seinen Zellen ausschmilzt, und rath er daher, bei diesen Ausschmelzen niemals eine grössere Hitze anzuwenden, als sie ein Wasserbad gibt.

*Fette geruchlos und haltbar* zu machen. Dieses wird nach Hirzel (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866 S. 367) erreicht, wenn man z. B. 14 Pfund Fett mit 2 Loth Kochsalz und 1 Loth Alaun versetzt und dann erhitzt, bis sich auf der Oberfläche ein Schaum von geronnenem Eiweiss etc. erzeugt, den man abnimmt. Das klare geschmolzene Fett lässt man darauf erkalten, wäscht es wiederholt knetend mit Wasser aus, bis dieses kein Salz daraus mehr aufnimmt, erhält es nun so lange geschmolzen, bis alles Wasser davon abgedunstet worden ist, und lässt endlich erkalten und erstarren.

Eine auf diese Weise behandelte Mischung von 2 Theilen Schweineschmalz und 1 Theil Rindsfett soll sich vortrefflich zu Pomaden eignen.

*Verseifung.* Bei einer Untersuchung über das Verhalten der Fette mit kaustischen Alkalien bei Gegenwart von Alkohol hat Bjorklund (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 448) gefunden, dass wenn man frische oder ranzige *Kuhbutter* mit blossen Alkohol der Destillation unterwirft, der Weingeist unverändert davon abdestillirt, dass derselbe aber, wenn die Destillation mit einem Zusatz von kaustischem Kali oder Natron geschieht, der übergehende Weingeist eine nicht unbedeutende Menge von Buttersäure-Aether mit überführt, was in so fern unerwartet erscheint, als sonst solche Säure-Aether durch Alkalien in bekannter Weise zersetzt werden, woraus es sich auch erklärt, dass Bjorklund bei der Destillation der Salze von Essigsäure, Valeriansäure und Buttersäure mit fixen Alkalien sowohl mit Alkohol allein als auch mit einem Zusatz von überschüssigem Alkali nur reinen Alkohol übergegangen bekam, und dass er auch dasselbe Resultat erhielt, als er die Lipyloxyd-Verbindungen von Essigsäure und Valeriansäure mit Alkohol, allein oder mit einem Zusatz von Alkali, der Destillation unterwarf, in welcher letzteren Beziehung, d. h. mit einem Zusatz von Alkali, also das in der Butter vorkommende Butyrin eine interessante Ausnahme macht (die Ursache scheint wohl in einer besonders grossen Verwandtschaft der Buttersäure zum Aethyl-oxyd zu liegen).



*Elainsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{O}^3$ . Das Verhalten der Elainsäure gegen Brom und andere Agentien ist unter Mitwirkung des Prof. Bayer von Overbeck (Annal. der Chemie und Pharmac. CXL, 39) mit sehr interessanten Resultaten studirt worden.

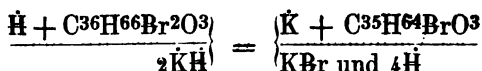
In der ersten Beziehung ist Overbeck zu anderen Resultaten gekommen, wie Burg (Jahresb. für 1864 S. 205). Setzt man nämlich Brom in kleinen Portionen nach einander zu gut abgekühlt erhaltener Elainsäure, so löst es sich rasch und ohne Entwicklung von Bromwasserstoffsäure auf, bis 2 Aequivalente Brom zu 1 Atom Elainsäure gekommen sind, und dann hat man

*Bibromelainsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{Br}^2\text{O}^3$ , in Folge welcher Zusammensetzung sich also beide Körper direct und ohne Ausscheidung von Bromwasserstoff, dessen Auftreten dabei Burg beobachtet haben wollte, mit einander vereinigt haben. Ist Brom in Ueberschuss hinzugekommen, so hat die ölige Bibromelainsäure eine braune Farbe, und man befreit sie davon dadurch, dass man sie mit Kalilauge versetzt, bis gerade sowohl das überschüssige Brom als auch die neue Säure an Kali gebunden ist, löst die weisse Seifenmasse in Alkohol und versetzt die filtrirte Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss. Die Säure scheidet sich dann als ein schweres Oel ab, welches mit Wasser gewaschen und durch Erhitzen von einem dabei secundär gebildeten Aether befreit wird.

Sie ist dann ein gelbliches, syrupdickes, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches Liquidum, was sich aber leicht in Alkohol und Aether löst und bei  $+100^\circ$  kaum verändert, aber darüber hinaus braun gefärbt und bei  $+200^\circ$  zerstört wird. An der Luft verändert sie sich nicht, an welcher bekanntlich die Elainsäure so leicht oxydirt wird. Mit Basen bildet sie gummiartige und zu einer Analyse untaugliche Salze. Sie riecht angenehm fruchtartig, welcher Geruch aber wohl von noch anhängendem Aether herrührt.

Unter Umständen scheint die Elainsäure aber auch Substitutionsproducte mit Entwicklung von Bromwasserstoff zu erzeugen, und so erhielt Overbeck einmal einen krystallisirbaren Körper =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{64}\text{Br}^2\text{O}^3$ , der aber ebenfalls von dem von Burg erhaltenen Product verschieden war, welches inzwischen wohl eine Mischung von diesem Körper und der Bibromelainsäure gewesen sein könnte.

Löst man diese Bibromelainsäure in Alkohol und versetzt man diese Lösung für jedes Atom derselben mit 2 Atomen Kalihydrat, so verwandelt sie sich damit nach



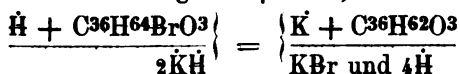
unter Ausscheidung von Bromkalium in eine Lösung von monobromelainsaurem Kali, woraus Salzsäure die

*Monobromelainsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{64}\text{BrO}^3$  abscheidet, welche als ein Substitutionsproduct, d. h. als eine Elainsäure auftritt, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Brom ausgewech-

selt worden ist. Wegen ihrer leichten Bildung darf auch bei der zur Reinigung der Bibromelainsäure angegebenen Behandlung mit Kalilauge kein Ueberschuss von dieser angewandt werden.

Mit Wasser gewaschen und entwässert ist diese Säure ein hellgelbes, dünnflüssiges, öliges und in Wasser untersinkendes Liquidum, das sich in Wasser nicht auflöst, aber leicht in Alkohol und Aether. Sie riecht ebenfalls angenehm fruchtartig.

Erhitzt man eine Lösung dieser Monobromelainsäure in Alkohol mit wenigstens 2 Atomen Kalihydrat in einer verschlossenen Flasche 6 bis 8 Stunden lang bei  $+100^{\circ}$ , so scheidet sich nach



noch einmal Bromkalium ab, und die davon befreite Flüssigkeit enthält dann das Kalisalz von einer neuen bromfreien Säure, welche Overbeck

*Stearolsäure* nennt, zusammengesetzt nach der Formel  $\dot{H} + C^{36}H^{62}O^3$ , und welche dann durch Salzsäure daraus abgeschieden werden kann. Man wäscht sie nun mit Wasser, löst sie in heissem Alkohol und lässt sie aus der filtrirten Lösung krystallisiren.

Diese Säure bildet ziemlich starke und bis 1 Zoll lange, weisse und seidenglänzende Nadeln, schmilzt bei  $+48^{\circ}$ , löst sich nicht in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, aber leicht in heissem Alkohol und in Aether. Beim vorsichtigen Erhitzen bis zu  $+260^{\circ}$  lässt sie sich grösstentheils unverändert destilliren.

Mit Kali- und Natronlauge bildet sie einen sogenannten Seifenleim, wodurch die beiden *Alkalisalze* nur schwer zu krystallisiren sind, aber aus einer Lösung der Säure in heissem Ammoniakliquor scheidet sich das *Ammoniaksalz* in perlmutterglänzenden Schuppen und beim langsamen Verdunsten in grossen rhombischen Tafeln ab. Aus der Lösung dieses Ammoniaksalzes schlagen Chlorbarium und essigsaurer Kalk das *Barytsalz* =  $\dot{Ba} + C^{36}H^{62}O^3$  und das *Kalksalz* =  $\dot{Ca} + C^{36}H^{62}O^3 + \dot{H}$  nieder, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol lösen und daraus in Prismen krystallisiren. Das *Silbersalz* =  $\dot{Ag} + C^{36}H^{62}O^3$  ist der körnige, weisse Niederschlag, welchen salpetersaures Silber mit der Lösung der Stearolsäure in Alkohol hervorbringt.

Wiewohl diese Stearolsäure durch Entziehung von Wasserstoff aus der Elainsäure entstanden ist, so kann sie durch nascirenden Wasserstoff eben so wenig wieder in Elainsäure zurückgebracht werden, wie sich diese Elainsäure =  $C^{36}H^{66}O^3$  durch nascirenden Wasserstoff in Stearinsäure =  $C^{36}H^{70}O^3$  verwandeln lässt.

Overbeck hat ferner das Verhalten von Brom auch auf diese Stearolsäure und die Monobromelainsäure weiter verfolgt.

Aus der *Stearolsäure* hat er dabei durch Brom erhalten:

a) *Bibromstearolsäure* =  $\dot{H} + C^{36}H^{62}Br^2O^3$ , welche ebenfalls direct daraus durch Aufnahme von 2 Aeq. Brom mit Wärmeentwicklung entsteht, ohne Bildung von Bromwasserstoff. Durch

Auswaschen, Auflösen in Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure erhält man dann diese Säure rein. Sie ist ein farbloses, dickflüssiges, in Wasser untersinkendes öliges Liquidum, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether.

Die Bibromstearolsäure wird, wenn man sie in Alkohol löst und die Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat versetzt, in der Kälte nicht verändert, und aus einer concentrirten Mischung scheidet sich nur bibromstearolsaures Kali, aber kein Bromkalium ab. Erhitzt man aber die Mischung 10 Stunden lang auf  $+ 160^{\circ}$ , so scheidet sich Bromkalium aus, und Salzsäure fällt dann aus der Flüssigkeit ein gelbes, auf Wasser schwimmendes, fast ganz bromfreies, öliges Liquidum aus, aus dem sich in der Ruhe langsam weisse Krystallkörner absetzen, welche die ursprüngliche Stearolsäure sind, während das davon abgegossene ölige Liquidum eine durch Entziehung von Wasserstoff aus der Stearolsäure entstandene Säure zu seyn scheint, was nichts weiter verfolgt wurde.

b) *Tetrabromelainsäure*  $= \text{H} + \text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{Br}_4\text{O}_3$  entsteht, wenn man die Stearolsäure wenigstens mit 4 Äquivalenten Brom versetzt und die Vereinigung unter dem Einfluss vom Sonnenlicht vor sich gehen lässt. Es hat sich dann eine feste Masse erzeugt, von der man einen etwaigen Ueberschuss an Brom abdunsten lässt, um sie dann in Kalilauge zu lösen und durch Salzsäure wieder auszufällen. Aus einer Lösung in heissem Alkohol schiesst sie in grossen weissen und glänzenden Blättern an, die beim Zerreiben weich und schmierig werden, bei  $+ 70^{\circ}$  schmelzen und dann nur langsam wieder erstarren.

Das Verhalten der Tetrabromelainsäure gegen Kalihydrat in alkoholischer Lösung konnte Overbeck noch nicht gründlich aufklären, aber es entsteht dabei keine regenerirte Stearolsäure, sondern nur eine flüssige an Wasserstoff ärmere Fettsäure, die nicht genauer untersucht worden ist.

Aus der *Monobromelainsäure* bekam Overbeck dagegen mit 2 Äquivalenten Brom die

*Tribrom-elainsäure* oder, wie er diese Säure nennt, das *Bibromid* der *Monobromelainsäure*  $= \text{H} + \text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{Br}_3\text{O}_3$ . Die Vereinigung mit dem Brom erfolgt leicht und ohne Entwicklung von Bromwasserstoff. In ähnlicher Weise, wie die Monobromelainsäure, gereinigt ist die neue Säure ein helles, dickflüssiges, in Alkohol und Aether leichtlösliches Liquidum.

Wird diese Säure in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt, so scheidet sich schon in der Kälte sehr bald Bromkalium ab, worauf die Flüssigkeit wahrscheinlich

a) *Bibromstearolsäure*  $= \text{H} + \text{C}_{36}\text{H}_{64}\text{Br}_2\text{O}_3$  enthält. Aber bald darauf scheidet sich wieder mehr Bromkalium ab, nun enthält die Flüssigkeit

b) *Monobromstearolsäure*  $= \text{H} + \text{C}_{36}\text{H}_{62}\text{BrO}_3$  und, wird die Flüssigkeit dann wenigstens 8 Stunden lang auf  $+ 170^{\circ}$  erhitzt,

so enthält die Flüssigkeit unter neuer Abscheidung von Bromkalium die bromfreie

c) *Stearolsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$ . Für die beiden ersten Säuren war also allemal der Reihe 1 Atom Bromwasserstoff durch das Kali in Bromkalium und Wasser verwandelt, für die letztere aber nur 1 Aequivalent Brom weggenommen worden, wiewohl diese einfache Wegnahme von Brom auch schon bei der ersten Säure stattgefunden haben kann, in welchem Falle die Bibromstearolsäure =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{Br}_2\text{O}_3$ , die Monobromstearolsäure =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{64}\text{BrO}_3$  seyn würde, und diese letzte Annahme erscheint wahrscheinlicher. Alle 3 Säuren können aus den Flüssigkeiten durch Salzsäure abgeschieden erhalten werden.

Dann hat Overbeck das Verhalten der Stearolsäure mit rother rauchender Salpetersäure studirt und gefunden, dass wenn man diese tropfenweise zu der Fettsäure setzt, jedesmal eine heftige Reaction mit Selbsterhitzung und Entwicklung rother Dämpfe erfolgt, dass nach vollendeter Reaction eine grünliche Flüssigkeit erhalten wird, aus welcher sich eine körnige Masse absetzt, und dass dabei überhaupt 3 neue Körper aus der Stearolsäure gebildet worden sind:

a) *Stearoxylsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$  zu 15 bis 20 Procent von der Stearolsäure. Um diese Säure zu erhalten, wird die entstandene halbfeste Masse mit warmem Wasser gewaschen, welches daraus die folgende zweite Säure auszieht, und darauf in heissem Alkohol gelöst, woraus dann beim Erkalten die Stearoxylsäure anschiesst. Dieselbe bildet etwas gelbgefärbte, glänzende, bei Vergrößerung als rhombische Tafeln erscheinende Blätter. Schmilzt bei  $+ 86^\circ$ , verändert sich bei  $+ 200^\circ$  nur erst wenig, löst sich nicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol und in Aether. Die Salze dieser Säure von *Baryt* =  $\text{Ba} + 2(\text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3) + 2\text{H}$  und *Silberoxyd* =  $\text{Ag} + \text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}_3$  sind von Overbeck dargestellt und beschrieben worden.

b) *Azelsäure* =  $\text{H}^2 + \text{C}^{18}\text{H}^{28}\text{O}_6$  ist dieselbe Säure, welche Arppe und Grote (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXIV, 86 und CXXX, 207) bei der Oxydation des Ricinusöls erhalten und beschrieben haben. Dieselbe ist durch die Salpetersäure nur erst in geringer Menge gebildet in dem Wasser enthalten, womit man das ganze Oxydationsproduct gewaschen hatte. Aber aus der Mutterlauge, aus welcher sich die Stearoxylsäure abgesetzt hat, scheidet sich langsam nachher als Hauptproduct der Oxydation der Stearolsäure mit Salpetersäure ein dunkelgelbes Oel ab, welches durch Destillation mit Wasser farblos erhalten werden kann, und welches Overbeck als den

c) *Aldehyd der Azelsäure* betrachtet, weil er es nach der Formel  $\text{C}^{18}\text{H}^{32}\text{O}_6$  zusammengesetzt fand und es sich leicht in Azelsäure verwandeln lässt. Dieser Aldehyd ist dünnflüssig, riecht eigenthümlich ätherisch, schwimmt auf Wasser, löst sich nicht darin, aber leicht in Alkohol und Aether, verbindet sich nicht mit

Alkalien und wird durch rauchende Salpetersäure nicht weiter verändert. Dagegen löst es Brom leicht auf und verwandelt sich damit langsam in Bromwasserstoff und in die

*Azelsäure*, welche theils in Nadeln und theils in Tafeln krystallisirt, sich wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether auflöst. Sie schmilzt bei  $+ 105^{\circ}$ , erstarrt dann beim Erkalten blättrig-krystallinisch, schmeckt und reagirt sauer.

Durch Behandeln der Bibrom- und Monobromelainsäure mit Silberoxyd und Wasser bekam Overbeck eine harte Masse und fand er darin 2 andere Säuren gebildet, nämlich

a) *Oxyelainsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{O}^5$ , welche erhalten wird, wenn man jene harte Masse mit Wasser auskocht und die erhaltene Lösung mit Salzsäure zersetzt, wobei sie sich abscheidet. Löst man nun in Aether und lässt man die filtrirte Lösung verdunsten, so bleibt sie als ein goldgelbes, dickflüssiges Oel zurück, welches langsam weisse Körner absetzt. Sie ist dieselbe Säure, welche schon von Burg (Jahresber. für 1864 S. 205) dargestellt worden ist. Und

b) *Isodioxyystearinsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{70}\text{O}^7$ , welche also so zusammengesetzt ist, dass man sie als eine Verbindung von Stearinsäure mit 4 Atomen Sauerstoff ansehen kann, woraus sich ihr Name erklärt. Bei der Oxydation ist sie nur erst in geringer Menge gebildet, aber man kann sie aus der Oxyelainsäure leicht in grösserer Menge erzielen, wenn man dieselbe in Kalilauge auflöst, die Lösung verdünnt und anhaltend kocht. Die Oxyelainsäure incorporirt sich dann 2 Atome Wasser und tritt damit als diese Isodioxyystearinsäure auf, welche hierauf durch Salzsäure ausgeschieden wird. Nach dem Auflösen in heissem Alkohol erhält man sie beim Erkalten in weissen glänzenden Krystallblättern abgeschossen. Sie schmilzt bei  $+ 126^{\circ}$ , erstarrt darauf zu einer alabasterartigen nicht krystallinischen Masse und zersetzt sich erst bei  $+ 260^{\circ}$ . In Aether und heissem Alkohol löst sie sich leicht auf. Overbeck hat auch mehrere Salze dieser Säure dargestellt und beschrieben. — Endlich so hat derselbe aus der bekanntlich mit der Elainsäure isomerischen

*Elaidinsäure* nach der schon von Burg (Jahresber. für 1864 S. 205) angegebenen Methode auch die

*Bibromelaidinsäure* =  $\text{H} + \text{C}^{36}\text{H}^{66}\text{Br}^2\text{O}^3$  dargestellt und dabei alle Angaben von Denselben darüber bestätigt gefunden, aber er hat sie auch in Alkohol gelöst und diese Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol vermischt und gefunden, dass sie sich dadurch nicht so, wie die Bibromelainsäure, in der Kälte verändert, sondern dass sie sich damit erst nach längerem Erhitzen bei  $+ 180^{\circ}$  in Bromkalium, Wasser und Stearolsäure umsetzt, mithin zu denselben Producten, wie die Tribromelainsäure, aber viel schwieriger.

Bei der Bereitung der hierzu verwandten festen Elaidinsäure hat Overbeck die Erfahrung gemacht, dass man aus der reinen

Elainsäure durch salpetrige Säure viel leichter und in ungleich grösserer Menge die Elaidinsäure bekommt als aus der rohen. Dagegen hat es ihm auf keine Weise gelingen wollen, sowohl aus der rohen als aus der reinen Elainsäure weder durch schweflige Säure noch durch saure schweflige Alkalien die Elaidinsäure hervorzubringen. (Gewöhnlich stellt man bekanntlich die Elaidinsäure mit salpetriger Säure her, und will es demnach fast scheinen, wie wenn die schon vor vielen Jahren gemachte Angabe, dass schweflige Säure dieselbe Wirkung ausübe, einen Irrthum involvire, der sich nun ungeprüft in der Literatur forterbt).

*Crotonsäure.* An die in den Jahresberichten für 1863 S. 48 und für 1864 S. 206) mitgetheilten Verhandlungen über die Crotonsäure reihen sich Resultate neuer Versuche, welche Bulk (Annal. der Chemie und Pharmacie CXXXVX, 62) zur Erledigung der noch offen gebliebenen Fragen angestellt hat: ist die von dem, bei der Bildung des flüchtigen Senföls aus myronsaurem Kali auftretenden Cyanallyl nach Will & Körner darstellbare krystallisirte Crotonsäure, wie Claus gefunden haben wollte, völlig identisch mit der, welche nach Liecke aus dem künstlich hervorgebrachten Cyanallyl (woraus Will und Körner dieselbe Säure nicht herstellen konnten) bei gleicher Behandlung erhalten werden soll, ist also auch diese dieselbe isomerische Modification von der natürlichen *flüssigen* Crotonsäure im Crotonöl? Kann ferner die Crotonsäure durch Incorporirung von Wasserstoff in Buttersäure verwandelt werden, und ist die eventuell daraus hervorgehende Buttersäure mit der in der Butter enthaltenden und bekanntlich durch Gährung von Zucker entstehenden Buttersäure (Jahresb. für 1844 S. 136) identisch? Wie verhält sich Brom gegen die Crotonsäure?

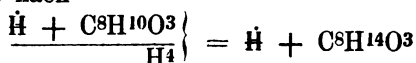
Wegen der *ersten* Frage hat nun Bulk die Angaben von Claus richtig befunden und also bestätigt, dass sowohl mit dem Cyanallyl aus dem myronsauren Kali als auch mit dem aus Allyljodür durch Kalihydrat nur einerlei Crotonsäure und zwar die feste Modification derselben entsteht, und zeigt sie folgende Eigenschaften:

Sie schiesst aus einer concentrirten Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen an, welche beim Verdunsten aus einer Lösung unter einer Glocke über Schwefelsäure viel schöner und grösser erhalten werden. Sie riecht der Buttersäure ähnlich und verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich stark, schmilzt aber erst bei  $72^{\circ}$ , siedet und destillirt erst bei  $+183^{\circ},8$  und färbt sich dabei nur wenig. 1 Theil Crotonsäure bedarf 12,07 Theile Wasser von  $+15^{\circ}$  zur Lösung. Sie bildet mit Basen denen der Buttersäure ähnliche Salze, löst sich in kohlensaurem Natron, die völlig neutrale Lösung scheidet beim Kochen kein basisches Salz ab und gibt beim Verdunsten eine perlmutterglänzende Krystallmasse, die sich in 72,6 Theilen 95procentigem Alkohol löst. Das *Kalialsalz* verhält sich ähnlich, ist aber an der Luft zerfliesslich. Das *Barytsalz* ist in Wasser ziemlich leicht löslich und bildet nach dem Verdunsten eine strahlige Krystallmasse.

Die Crotonsäure löst kohlen-saures Zinkoxyd auf, die Lösung wird nicht durch Alkohol getrübt, setzt aber beim Kochen ein weisses Pulver ab, welches ein basisches *Zinkoxydsalz* zu sein scheint, und dann lässt die Lösung beim Verdunsten perlmutterglänzende Krystallschuppen zurück, die sich in Wasser nur theilweise, aber mit einem Zusatz von Crotonsäure ganz lösen. In der Lösung von crotonsau-rem Natron bringt Bleizucker einen weissen Niederschlag hervor, der in Wasser etwas schwer löslich ist und dessen Lösung beim langsamen Verdunsten wasserklare Krystallnadeln von crotonsau-rem Bleioxyd absetzt, die beim Trocknen trübe und weiss werden. Ferner gibt die Lösung des crotonsau-eren Natrons mit Kupfervitriol einen blaugrünen, mit Eisenchlorid einen orangefarbi-gen und mit salpetersau-rem Silberoxyd einen weissen, käsigen Nie-derschlag, welcher letztere sich am Lichte leicht schwärzt, sich auch in heissem Wasser löst und daraus beim Erkalten in dendriti-schen Krystallen wieder absetzt.

Bulk fand diese Crotonsäure, gleichwie seine Vorgänger nach der Formel  $\text{H} + \text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^3$  zusammengesetzt. Das Silbersalz =  $\text{Ag} + \text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^3$ .

In Bezug auf die *zweite* Frage fand Bulk, dass diese Croton-säure metallisches Zink mit Entwicklung von Wasserstoffgas auf-löst und dabei crotonsau-eres Zinkoxyd hervorbringt, dass aber, wenn man dabei von Zeit zu Zeit etwas verdünnte Schwefelsäure zusetzt, die Crotonsäure nach



mit dem bei der Erzeugung von Zinkoxyd auf Kosten von Wasser resultirenden Wasserstoff vollständig in Buttersäure übergeht und nun buttersau-eres und schwefelsau-eres Zinkoxyd, bei mehr Schwefel-säure aber nur das letztere neben freier Buttersäure entsteht. Die-selbe Verwandlung findet auch statt, wenn die Lösung der Croton-säure in Wasser mit Natriumamalgam behandelt, und die überhaupt so durch  $\text{H}^4$  aus Crotonsäure entstehende Buttersäure ist völlig identisch mit der aus der Butter oder der durch Gährung von Zu-cker erzeugten Buttersäure. Die Bildung der Buttersäure aus Brom-Crotonsäure durch Natriumamalgam war schon von Kekulé nach-gewiesen worden. (Annal. der Chem. und Pharmac. Suppl. II, 99—100).

In Rücksicht auf die dritte Frage hat Bulk gefunden, dass wenn man eine Lösung von Crotonsäure in Wasser mit Brom ver-setzt, das Brom immer sogleich verschwindet und die Flüssigkeit wieder farblos wird, bis eine gewisse grössere Menge hinzukommt, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe beibehält, und dass bis zu diesem Punkte 2 neue bromhaltige Säuren darin entstanden sind, von denen ich jedoch hier nur die folgenden Verhältnisse angeben kann. Dieselben sind nämlich:

*Monobrom-Crotonsäure* =  $\text{C}^8\text{H}^8\text{BrO}^3 + \text{H}$ , welche flüssig ist und nicht krystallisirt, und

*Bibrom-Crotonsäure* =  $C^8H^6Br^2O^3 + H$ , welche in wasserhellen Krystallen angeschossen erhalten werden kann, und welche sich nur allein erzeugt, wenn man Bromdampf auf die krystallisirte Crotonsäure einwirken lässt. Diese Säure ist auch von Körner (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVII, 233) in der letzteren Art dargestellt und dann auch durch eine gewisse Behandlung mit Alkalien zu der Monobrom-Crotonsäure reducirt worden.

Zu allen diesen Versuchen diente die aus Cyanallyl künstlich hervorgebrachte krystallisirbare Crotonsäure, und ob daher auch die natürliche flüssige Crotonsäure im Crotonöl dieselben Verwandlungs-Reactionen gibt, ist noch nicht vergleichend geprüft worden.

*Olea unguinosa.* In Betreff der *fetten Oele* sind für die folgenden einige Beobachtungen mitgetheilt worden:

*Oleum Amygdalarum.* Nach Nicklès (Bullet. de la Soc. de Mulhouse. XXXIII, 88) wird das *Mandelöl* seit einiger Zeit mit dem Oel aus Aprikosenkernen verfälscht, welches billiger als Mandelöl erzielt werden kann. Im Geruch und Geschmack findet kein auffallender Unterschied statt, aber mit trockenem Kalkhydrat soll es sich dadurch unterscheiden und erkennen lassen, dass es beim Schütteln damit eine allmählig salbenartig dick werdende Emulsion hervorbringt, während das Mandelöl damit keine solche Emulsion bildet, sondern sich nach dem Durchschütteln in der Ruhe unverändert wieder abscheidet, so dass man dadurch selbst eine Scheidung beider Oele bewirken kann.

Dieselbe Eigenschaft wie Mandelöl zeigen auch Olivenöl und Rüböl gegen Kalkhydrat, aber alle übrigen fetten Oele bilden damit eine Emulsion. Mit Kalkwasser verwandeln sich jedoch sämmtliche fetten Oele in eine Emulsion.

*Oleum Ricini.* Die über die Production des *Ricinusöls* in Italien nach dem vorigen Jahresberichte, S. 174, durch Attfeld in Aussicht gestellten Nachrichten von Groves sind nun erfolgt und im „Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 250) mitgetheilt worden, und veranlassen sie mich, ausser was Phillips darüber schon angegeben hat, daraus noch die folgenden Verhältnisse hervorzuheben.

In Italien kommen nur zwei Spielarten von *Ricinus communis* L. verwildert vor, nämlich

*Ricinus africanus* Willd. und

*Ricinus hvidus* Willd.

Die Zeit, in welcher diese beiden Staudengewächse nach Italien zur Acclimatisirung gebracht worden sind, konnte Groves nicht ermitteln, allein der Anbau derselben zur Erzielung von Ricinusöl für den Handel und Export hat erst vor etwa 12 Jahren begonnen und sich dann ziemlich allgemein, selbst im Kirchenstaate ausgedehnt, wird aber vorzugsweise in der Provinz Verona so betrieben, dass wir aus ihr sowohl mit Samen als auch Oel versorgt werden. In den südlichen Theilen von Verona cultivirt man die *schwarz-*



*samige* oder ägyptische und die *rothsamige* oder amerikanische Spielart der Staude. Die Samen der ersteren, welche einen fruchtbaren Boden verlangen, liefern allerdings mehr, aber nicht so farblohes Oel, wie die der letzteren, welche mit einem trocknen Boden an sonnigen Orten vorlieb nehmen.

Die Pflanzung der sorgfältig ausgewählten Samen geschieht im Monat Mai, indem man sie zu je 3 etwa  $3\frac{1}{2}$  Fuss von einander entfernt zu Reihen in den gut bearbeiteten Boden einpflanzt. Nach 15 bis 20 Tagen, wo dann die Pflanzen bereits aus der Erde gekommen sind, werden aus jeder Pflanzstelle die schwächsten Schösslinge entfernt. Nach weiteren 14 Tagen, wo die Pflanzen zu etwa 8 Zoll herangewachsen sind, wird die Erde zwischen den Reihen durch einen von Ochsen gezogenen Pflug zu beiden Seiten an den Pflanzen so hoch aufgebracht und von nachgehenden Frauenzimmern daran geebnet, dass nur die Blätter davon unbedeckt bleiben, welche Behandlung die *Incalzation* genannt wird, worauf man die Pflanzen sich ihrer weiteren Entwicklung überlässt.

Die Früchte der 10 bis 15 Fuss hoch werdenden Stauden reifen Anfangs September und werden sie dann von allen denselben nach und nach in dem Maasse, wie sie daran reif erscheinen, eingesammelt und auf Böden ausgebreitet trocknen gelassen. Aus diesen nun trocknen Früchten (*Ricino investito*) werden die Samen darin von ihren Kapseln auf die Weise befreit, dass man sie auf einem Dielenboden dünn ausbreitet und ein Mann mit ausgezogenen Schuhen ein eignes Instrument über die Oberfläche der Früchte so fest andrückend hin und her schiebt, dass gerade die Kapseln zersprengt werden (dieses Instrument besteht aus einer dicken, mit einer Handhabe versehenen, 20 Zoll breiten und langen Holzplatte, an die auf der Unterseite eine 2 Zoll dicke Schicht von Kork befestigt worden ist), damit die Samen weder durch die benagelten Schuhsoolen noch durch das Instrument beschädigt werden.

Die entfruchteten Stauden werden eingeerntet, getrocknet, in Bündel gebunden und als ein Brennmaterial angewandt, wozu auch, namentlich in Stubenöfen, die entsamten Hülsen dienen (welche, wie alle übrigen Theile der Stauden, eine gewisse Menge Fett enthalten, was sie zu einem vortrefflichen Brennstoff befähigt) oder dem Stalldünger einverleibt.

Auf diese erwähnte Weise werden in der Provinz Verona alljährlich über 10 Millionen Pfund Ricinussamen gewonnen, welche Quantität aber doch noch nicht dem Bedarf der Oelfabriken entspricht, daher diese auch noch anderswoher Ricinussamen dazu beziehen.

Die Gewinnung des Oels aus den Samen wird mit grosser Sorgfalt ausgeführt. Zunächst werden dieselben dadurch enthülset, dass man sie zwischen 2 rotirenden hölzernen Walzen durchgehen lässt, wodurch die bekanntlich dünnen und spröden Schalen derselben in Stücke zersprengt und diese durch ein daran zugleich angebrachtes Windrad von den schweren Samenkernen sogleich entführt werden. Darauf lässt man diese letzteren von kleinen

Mädchen von verdorbenen oder ranzigen oder noch mit Schalstückchen versehenen so genau auslesen, dass man nur ganz gesunde und reine Kerne für das Auspressen des Oels bekommt, zu welchem Endzweck man sie zerstampft und in Räumen von etwa 22° in länglichen starken Pressbeuteln von Hanf zwischen eisernen und auf + 32 bis 33° erhitzten Platten der Wirkung einer hydraulischen Presse aussetzt. Das Oel, was auf diese Weise erzielt wird, betrifft die *erste Qualität* des Ricinusöls, und eine *zweite Qualität* wird daraus erhalten, indem man die Presskuchen der ersteren wieder zerstampft und zwischen auf + 38 bis 40° erhitzten eisernen Platten noch einmal ausspresst.

Auf diese Weise liefern die enthülseten Kerne von beiden Oelarten zusammen im Durchschnitt 40 Procent Ricinusöl.

Das Oel erster Qualität lässt man dann mehrere Tage lang an einem temperirten Orte (im Sommer auf dem Boden unter dem Dache) sedimentiren, um es dann von ausgeschiedenem Schleim etc. durch grosse Filtrirsäcke zu befreien.

Das auf diese Weise gewonnene und geklärte Oel kann weder im Geschmack noch im Ansehen übertroffen werden; es setzt bei gewöhnlichen Temperaturen kein körniges Fett ab, und wo darüber Klagen geführt worden sind, hat ein durch Auspressen in höherer Temperatur bereitetes Oel vorgelegen (die zweite Qualität?).

Die grossen Dosen bis zu 2 Unzen, welche man in Italien von diesem Oel zum Purgiren anwenden muss, scheinen wohl auszuweisen, dass Geschmacklosigkeit und Schönheit des veroneser Ricinusöls auf Kosten seiner purgirenden Kräfte erreicht worden seyn können, und da Groves erfahren hat, dass Chinesen das Ricinusöl selbst zum Salat gebrauchen sollen, so ist er der Ansicht, dass die schwache Wirkung des Ricinusöls eine zweifache Ursache haben dürfte, darin bestehend, dass der wirksame Bestandtheil durch verschiedene terrestrische und cosmische Einflüsse auf die die Pflanzen zu ungleichen Mengen in dem Samen erzeugt werden und dass er auch durch eine sorgfältige Bereitung des Oels nur theilweise aus demselben in dasselbe gelangen könne, und aus beiden Ursachen sucht Groves die sehr milde Wirkung des italienischen Ricinusöls zu erklären.

Die Presskuchen von dem Ricinusöl hat man zerrieben auch als Mandelkleie anzuwenden gesucht, aber mit wenig Glück, weil diese Kleie einen Reiz auf der Haut hervorbringt, so dass Groves die Frage aufstellt, ob man die Ricinuskleie nicht zu milde reizenden Cataplasmen nützlich verwenden könne?

Wenn diese Angaben mit denen von Phillips im vorigen Jahresberichte nicht übereinstimmen, so hat dies offenbar darin seinen Grund, dass Phillips über die Verhältnisse in Neapel, dagegen Groves über die in Verona berichtet.

*Oleum Sesami.* Wie schon S. 66 in der Pharmacognosie angeführt worden ist, so kann man jetzt das *Sesamöl* als ein officinelles fettes Oel ansehen, weil es in die Pharmacopoea helvetica

aufgenommen worden ist, aber auch, weil man es, wie Shinn (Jahresber. für 1863 S. 158) berichtet, in Nordamerika (und vielleicht noch anders wo) anstatt Olivenöl allgemein zu pharmaceutischen Präparaten verwendet. Besondere Beachtung verdient es aber auch wegen seiner Verwendung zu Verfälschungen und Substitutionen anderer theurerer fetten Oele, worüber ich in den letzteren Jahresberichten schon mehrere Male einige Mittheilungen zu machen Gelegenheit hatte. Und endlich dürfte es selbst für seinen schon allgemein bekannten öconomischen Gebrauch mit anderen billigeren Oelen verfälscht und substituirt werden. Kurz eine genaue Kenntniss desselben ist ein Bedürfniss der Zeit.

Flückiger gibt über dieses Oel das Folgende an: es gehört zu den nicht trocknenden Oelen, hat eine schön hellgelbe Farbe, 0,9191 spec. Gewicht bei  $+ 23^{\circ}$ , erstarrt erst bei  $- 5^{\circ}$ , und schmeckt nicht kratzend, sondern milde, aber nicht so fein, wie Mandelöl und Olivenöl. Dann bestätigt F. die schon 1852 von Behrens (Mittheilungen des Schweizer. Apothekervereins 1852, S. 117) für Sesamöl angegebene höchst charakteristische Reaction mit einer erkalteten Mischung von gewöhnlicher Salpetersäure und Schwefelsäure zu gleichen Theilen. Schüttelt man nämlich gleiche Volumina von dieser Mischung und von Sesamöl durch einander, so nimmt das letztere eine vorübergehende schöne grüne Färbung an (die aber mit blosser Schwefelsäure nicht auftritt), während Arachisöl dadurch eine rothe bis braunrothe Färbung bekommt, was auch der Fall ist mit Mandelöl und den meisten anderen Oelen (vergl. auch Jahresb. für 1865 S. 170). Olivenöl färbt sich dadurch anfangs nur sehr wenig. Die Gegenwart von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{4}$  Sesamöl in anderen Oelen ruft schon die grüne Färbung hervor.

Für die pharmaceutische Anwendung empfiehlt sich diesel Oel allerdings durch seine Haltbarkeit, durch seinen niederen Gefrierpunkt und durch seine Wohlfeilheit, aber ob der von der Pharmacopoea helvetica getroffene Wechsel des Olivenöls gegen Sesamöl ein glücklicher Gedanke war, muss noch dahin gestellt bleiben, indem die bis jetzt dagegen erhobenen Tadel nicht hinreichend begründet erscheinen. So soll z. B. das Sesamöl (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866, S. 301) nach Wyss schlechtere gekochte Oele und Pflaster geben, nach Lindt kein so gutes Bleipflaster liefern und nach Ladé weniger gut gebundene Cerate hervorbringen, als Olivenöl. Der Letztere hält dafür, dass das Sesamöl jedenfalls dem feinsten Olivenöl nachzusetzen, aber den geringeren Sorten von Olivenöl vorzuziehen sey.

Das Sesamöl ist noch nicht genau chemisch untersucht worden, aber Fl. glaubt, dass die fetten Säuren desselben wohl kein besonderes Interesse gewähren dürften. Inzwischen ist Ref. der Ansicht, dass eine genauere Bestimmung des relativen Verhältnisses derselben darin am besten den Unterschied von Olivenöl herausstellen und damit die Verwendbarkeit am sichersten beurtheilen lassen würde.

*Oleum jecoris Aselli.* Die Gewinnung des *Gadusleberthrans* geschieht, wie Soubeiran (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. III, 161) bei seinem Aufenthalt in Bergen (Norwegen) genauer zu beobachten Gelegenheit gehabt hat, gegenwärtig anders wie früher, also nicht allgemein mehr so, dass man die Lebern über einander schichtet und sich das von ihnen eingeschlossene Fett selbst ausdrücken lässt, um den sich dann oben auf ansammelnden Thran zu mehreren Arten nach einander abzuschöpfen (Jahresb. für 1843 S. 7), bis beim Eintritt der Fäulniss noch der braune Thran durch Braten daraus erhalten wird; auch nicht mehr oder nur noch in einigen kleineren Anstalten, wie nachher einzuführen gesucht wurde, in der Art, dass man ausgewählte gesunde Lebern (Jahresber. für 1845 S. 396) zerschneidet, hierauf durch einströmende Wasserdämpfe auf  $+ 49$  bis  $55^{\circ}$  erwärmt, den dann daraus hervortretenden milchig trüben Thran aufammelt und sich klären lässt, wobei er auch viel starres Fett absetzt, denn wiewohl der nach dem letzteren Verfahren bereitete Thran nicht allein um vieles heller gefärbt, sondern auch angenehmer im Geruch und Geschmack war und deshalb auch als viel besser gepriesen wurde, wie nach der ursprünglichen Methode (bei welcher sich verschiedene, durch den Verkehr mit der Luft und durch Fäulniss aus den Bestandtheilen sowohl des Thrans als auch der Lebermasse erzeugte Zersetzungsproducte dem Leberthran mehr oder weniger beimischen mussten) erzielte, so verlor er doch bald wieder den ihm anfangs eingeräumten Vorzug, nachdem sich die wohl nicht unbegründete Ansicht verbreitet hatte, dass das heisse Wasser, welches man zur Ausscheidung des Thrans in die Lebermassen einströmen lasse, Jodüre, Bromüre etc. aus dem Thran ausziehe, und derselbe dadurch wesentlich verschlechtert werde.

Dagegen hat die gegenwärtig in Bergen, auf Tromsø etc. schon fast allgemein eingeführte Gewinnungsweise des Leberthrans zum Zweck, einerseits die Luft von den Lebern und dem Thran möglichst abzuschliessen und das Aussondern des Thrans aus den Lebern durch Wärme zu befördern, ohne dass Wasser gewisse Bestandtheile aus dem Thran ausziehen, und ohne dass die Wärme nachtheilig darauf wirken kann, und der so gewonnene Leberthran ist offenbar der, welcher in der jüngsten Zeit unter dem Namen

*Dampfleberthran* in den Handel gekommen ist. Soubeiran nennt diesen Thran *blonden Leberthran* und beschreibt den dazu gebrauchten Apparat, versinnlicht durch einen Holzschnitt, und die Operationsweise mit demselben.

Der Apparat ist ein Dampfkessel von Eisenblech mit doppelten Böden, zwischen welche der heisse Wasserdampf zur nöthigen Erwärmung der Lebern einströmen gelassen wird. Die Lebern, welche frisch sein müssen, werden auf dem oberen Boden des Dampfkessels über einander geschichtet und der Thran immer in dem Maasse, wie er sich bei dem Erhitzen daraus absondert, davon abgeschöpft.

Der so abgeschöpfte Thran ist milchig trübe; man lässt ihn sich klären und bringt ihn zum Aufbewahren in Gefässe von Weissblech, weil er sich in hölzernen Gefässen leicht färben soll.

Wenn die erwärmten Lebern keinen milchig trüben Thran mehr absondern, so erhitzt man sie in einem anderen Kessel von Gusseisen unter Umrühren etwas stärker, wobei sie einen *blonden Thran* abgeben, den man zum Brennen auf Lampen gebraucht, und durch ein noch stärkeres Erhitzen wird schliesslich daraus ein nur zu gewissen technischen Zwecken anwendbarer Thran erzielt, worauf die erschöpfte Lebermasse als ein Düngstoff, besonders auf Wiesen, benutzt wird.

In einem Nachtrage zu diesen Nachweisungen (Journ. de Pharmac. et de Ch. 4 Ser. IV, 324) theilt Soubeiran auch specielle Nachrichten über die Gewinnungsweise des Leberthrans in Dänemark mit, zufolge welcher der Thran von den dortigen Fischern aus den Lebern der gefangenen Gadusarten zwar in ähnlicher Art unter Zuhilfenahme von Wärme, aber viel sorgfältiger und in reinlicherer Art erzielt wird.

Die aus den gefangenen Fischen gewonnenen Lebern werden nämlich zunächst in 3 Gruppen sortirt: a) in völlig gesunde, runde und vorzugsweise öltreiche; b) in graulich gefärbte, längliche oder eckige, weniger öltreiche von nicht gut entwickelten Fischen und c) in ölarme und mit Geschwüren oder rothen und grünen Flecken versehene von kranken Fischen.

Das Oel aus den Lebern der *ersten* Gruppe ist sehr hell gefärbt und betrifft die erste Qualität des Thrans; das aus denen der *zweiten* Gruppe ist dunkler gefärbt, und das aus denen der *dritten* Gruppe ist braungrün und widrig riechend.

Das Oel aus den Lebern der dritten Gruppe wird wenig geachtet und nur zu gewissen technischen Zwecken verwandt; das Oel aus den Lebern der zweiten Gruppe dient zum Einsmieren von Leder etc., und das Oel aus den Lebern der ersten Gruppe ist ausschliesslich zur Anwendung als Arzneimittel bestimmt, wie schon angeführt in 2 Sorten.

Eine andere lobenswerthe Sorgfalt besteht darin, dass die Ansammlung der Lebern sowohl als auch die Zubereitung des Oels und dessen Aufbewahrung in Gefässen von Glas oder von Eisen geschieht, weil diese leicht gereinigt werden können, während hölzerne Tonnen einen Theil des Oels einsaugen, was darin ranzig wird und dem darin zuzubereitenden oder aufbewahrten Oel einen ranzigen Geruch mittheilt.

Für die Erzielung des Oels aus den Lebern dienen 2 Cylinder von Glas oder Eisen, welche an dem einen Ende offen und an dem anderen Ende mit einem nach aussen gewölbten Boden geschlossen sind, so dass man sie mit gewöhnlichen hohen Glasglocken in umgekehrter Haltung vergleichen kann, und sind sie natürlich aus einem Stück geblasen oder (von Eisen) gegossen. Der eine derselben ist kaum halb so lang und weit wie der andere und hat zu einer besseren Reinigung im Mittelpunkte seiner Wölbung eine

mit einem Kork verschliessbare Tubulatur. Dieser kleinere Cylinder ist vom oberen offenen Ende an bis zu  $\frac{2}{3}$  seiner Länge an 2 entgegengesetzten Seiten, ähnlich wie bei einem Sedimentirtopfe, mit je 4 Tubulaturen über einander versehen, in welche die Hälse von Retorten ähnlich gestalteten Behältern so eingesteckt und befestigt sind, dass das aus den Lebern aussickernde Oel in dieselben einfließen und sich darin ansammeln kann. So vorgerichtet wird dieser kleinere Cylinder nun in den grösseren eingehangen und befestigt, dass er diesen weder unten noch an den Seiten berührt, und dass auch zwischen seinem oberen offenen Ende und dem oberen offenen Ende des grösseren Cylinders noch ein Raum bleibt, kurz so, dass er mitten in dem grösseren auf in diesem angebrachten Streben ringsum mit Luft umgeben frei schwebt. Dieser kleinere Cylinder wird mit den Lebern bis oben an den Rand gefüllt und mit seinen Deckeln geschlossen, und darauf wird nun auch der grössere Cylinder darüber mit seinem Deckel verschlossen.

Für die nun nöthige Erhitzung des mit Lebern gefüllten inneren Cylinders ist der grössere Cylinder unten in seiner Wölbung in zweckmässigen Entfernungen mit 2 oder 3 Tubulaturen versehen und in jeder derselben die Mündung des Halses eines blasenartigen Behälters mit Wasser befestigt, so dass, wenn diese Behälter erhitzt werden, was mit Spirituslampen geschieht, der Wasserdampf in den leeren Raum zwischen beiden Cylindern strömt und den inneren Cylinder mit seinen Lebern erwärmt. Die zweckmässigste Temperatur zur Aussickerung des Oels aus den Lebern ist  $+ 40^{\circ}$ , welche mit den Spirituslampen auch leicht zu regeln ist und zu deren Beobachtung zwischen beiden Cylindern im Innern ein Thermometer angebracht worden ist.

Das Oel, welches die Lebern dann bei  $+ 40^{\circ}$  in den ersten 2 Stunden entlassen, und welches sich in den, Retorten ähnlichen Behältern ansammelt, ist die beste Sorte oder die erste Qualität von Leberthran; das Oel, was darauf innerhalb 12 Stunden nachkommt, betrifft die zweite, etwas dunkler gefärbte Qualität und wird auch diese häufig als Heilmittel gebraucht, aber das Oel, was nun noch daraus erzielt werden kann, wird dem Oel aus der zweiten Gruppe der Lebern zugefügt und mit diesem zum Einsmieren von Leder etc. benutzt.

Die an Fett endlich so erschöpften Lebermassen dienen zur Fabrikation eines Düngers mit kaustischem Kalk etc.

*Oleum jecoris Aselli ferratum.* Bei seinen mehrjährigen Beobachtungen über dieses Präparat hat auch Waeber (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 104) ungefähr dieselben Erfahrungen gemacht, wie Ricker und Hager (Jahresb. für 1864 S. 213), dass nämlich der Leberthran das Eisen nur in Folge seines Gehalts an freien Säuren aufnimmt, eben daher in sehr veränderlicher Menge und mit sehr verschiedenen Färbungen, je nachdem durch die Bereitungs- und Aufbewahrungsweisen das anfangs aufgenommene Eisenoxydul sich in Eisenoxyd verwandelt, und dass das Eisen-

oxydul darin nur beim völligen Abschluss der Luft zu erhalten ist, aber sonst in Oxyd übergeht. Ebenso war auch Waeber schon früher, gleichwie Ricker und Hager, auf den Gedanken gekommen, ein fettsaures Eisenoxydul zu bereiten und dieses in dem Thran aufzulösen, aber an Versuchen darüber verhindert worden, bis ihm Hager's Angaben bekannt geworden waren. In Folge derselben bereitete er nun stearinsaures Eisenoxydul, fand dasselbe aber in der Kälte fast ganz unlöslich in dem Thrane, wiewohl es sich beim Erhitzen darin löste, jedoch beim Erkalten wieder ausschied und den Thran trübe und missfarbig machte. Dagegen erhielt er ein sehr günstiges Resultat, als er, gleichwie Ricker, dessen Angaben ihm nicht bekannt zu seyn scheinen, elainsaures Eisenoxydul auf die Weise dazu herstellte, dass er käufliches Olein (Jahresber. für 1864 S. 205) mit Kalilauge verseifte, die Seife durch Kochsalz und etwas kohlenaures Natron ausschied und nach dem Sammeln mit Aether behandelte, welcher das elainsaure Kali auflöste und die Seifen der anderen Fettsäuren zurückliess. Die Aetherlösung wurde abfiltrirt, der Aether abdestillirt, der Rückstand zur Verflüchtigung eines Rests vom Aether in heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt, wodurch elainsaures Eisenoxydul in Gestalt einer schmutzig weissen Masse niederfiel, welche nach dem Abfiltriren in der Luft sehr rasch eine dunkle und fast schwarzbraune Farbe annahm und zu einer pflasterartigen Masse zusammenbackte, die beim knetenden Auswaschen mit lauwarmem Wasser eine gleichmässige dunkelbraune Farbe bekam.

Diese Masse betrachtet nun Waeber als ein elainsaures Eisenoxydulhydrat, welches in allemal 9 Theilen nahezu 1 Theil Eisenoxydulhydrat enthalte. Sie löst sich bei Anwendung von Wärme nach allen Verhältnissen in Leberthran völlig klar und mit dunkelbrauner Farbe auf, so dass man im Stande ist, mit ihr einen eisenhaltigen Leberthran von beliebiger Stärke herzustellen, was er daher auch anrath, indem er sich selbst erbiethet, sie für Collegen mit zu bereiten.

Nach neuen Angaben von Ricker (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVI, 158) wird auf folgende Weise ein eisenhaltiger Leberthran ohne alle fremdartigen Beimischungen erhalten:

Man verseift 100 Grammen des besten Leberthrans auf einem Wasserbade mit 70 Grammen Natronlauge von 1,33 spec. Gew., löst die Seife in 350 Grammen Wasser, setzt 100 Grammen einer Lösung von 1 Theil Kochsalz in 3 Theilen Wasser hinzu und kocht bis zur völligen Abscheidung der Seife, die man auf einem Tuche von Leinwand sammelt, mit Wasser auswäscht und ausspresst. So erhält man etwa 230 Grammen von der Leberthranseife, die man aufbewahren kann, um davon je nach Bedürfniss z. B. 30 Grammen in 500 Theilen Wasser zu lösen und der Flüssigkeit eine Lösung von 15 Grammen schwefelsauren Eisenoxyduls zuzusetzen, wodurch sich nun die entsprechende Eisenseife abscheidet, die man auf einem leinenen Tuche abtropfen lässt, gut auswäscht und zwischen den Händen stark presst, wodurch sie sich zu einer pflasterähnli-

chen, grau- bis grünlichweissen Masse zusammenballt, die an der Luft bald dunkler wird und ungefähr 30 Grammen beträgt. Löst man nun diese 30 Grammen Eisenseife durch allmähliges Zusetzen in 500 Grammen Leberthran auf einem Wasserbade, und filtrirt schliesslich die Lösung, so ist dieselbe ein dunkelbrauner eisenhaltiger Leberthran, von dem 30 Grammen oder 1 Unze gerade 1 Gran metallisches Eisen in Gestalt von Eisenoxydoxydul enthalten.

*Oleum jecoris Aselli cum Jodeto ferroso.* Für eine solche, vielleicht sehr beachtenswerthe Arzneiform (eine Lösung von Eisenjodür in Leberthran) gibt Sinimberghi in Rom (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VIII, 277) die folgende Vorschrift:

Man reibt 6,5 Theile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und 5,15 Theile völlig neutrales Jodkalium mit einem Zusatz von 1 Theil Eisenfeile und unter starkem Befeuchten mit reinem Glycerin in einem Mörser bis zur völligen Umsetzung zu schwefelsaurem Kali und Eisenjodür zusammen, von denen sich das letztere in dem Glycerin auflöst und dadurch, so wie durch die Eisenfeile gegen eine Verwandlung in Eisenjodid geschützt wird. Daneben stellt man eine Mischung von 30 Theilen blanken Leberthran und 1 Theil Aether her und wägt ausserdem noch 970 Theile blanken Leberthran ab, und theilt beide wiederum in ungefähr 3 gleiche Theile, um mit beiden 3 Mal nach einander jene Salzmischung in der Weise zu behandeln, dass man diese zuerst mit einem Theil des ätherhaltigen Thrans und darauf mit einem Theil des reinen Thrans zusammenreibt, klären lässt, die klare Lösung abgiesst und den Rückstand in gleicher Art mit den folgenden Portionen behandelt. Die Lösung in dem Leberthran wird dann filtrirt und in angefüllten und gut schliessenden Gläsern aufbewahrt. Der Aether vermittelt die Uebertragung des Eisenjodürs auf den Thran aus dem Glycerin, ohne dass eine Erwärmung nöthig wäre. Während des Filtrirens geht der Aether davon wieder grösstentheils weg.

Das Präparat enthält ungefähr 4 Gran Eisenjodür in 1 Unze Oel. Dasselbe ist gelblich orange, klar, schmeckt fast wie unveränderter Leberthran, und hält sich sehr gut.

*Oleum jecoris Aselli balsamicum.* Ist ein Fabrikat von Chevrier in Paris, ein durch Zusätze angeblich dahin verbesserter Leberthran, dass er angenehmer schmecke und leichter assimilirbar sey, in Folge welcher Eigenschaften derselbe von vielen Pariser Aerzten dem gewöhnlichen Leberthran vorgezogen werden soll. Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 138) giebt dafür die folgende Vorschrift:

R. Picis liquidae e ligno	P. 1
Bals. Tolutani	P. 3
Syrup. Sacchari	
Spir. V. rectificatiss. ana	P. 4

Digere per aliquot horas, interdum agitando. Mixtioni adhuc calidae inter fortem agitationem admisce



## Olei jecoris Aselli P. 1000

Dein sepone loco frigidus per hebdomadam, ut liquorem oleosum limpidum decanthare possis.

*Oleum jecoris Aselli saccharatum.* Erscheint als ein von Frankreich ausgehender Schwindel, indem Attfield (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 306) diesen angeblich *gezuckerten Leberthran* sehr genau untersucht und darin weiter nichts als reinen Milchzucker (!) erkannt hat. In einem brieflich an Attfield erhobenen Protest (Ebendas. 386) entdeckt sich der Fabrikant in der Person des Dr. Thiere mit der Erklärung, dass das Präparat sowohl Phosphor als auch Jod und Brom in Gestalt von unterphosphorigsaurem Natron, Jod- und Bromkalium enthalte, deren Gehalt aber Attfield (das. S. 407) ebenfalls auch nicht darin hat auf finden können.

*Olea siccativa.* Ueber die sogenannten *trocknenden Oele* sind von Mulder (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 452) sehr aufklärende Forschungen ausgeführt worden. Nachdem nämlich das dahin gehörige Leinöl von Sacc (Jahresb. für 1844 S. 150) als eine Verbindung von Lipyloxyd mit einer eigenthümlichen, flüssigen fetten Säure, der sogenannten

*Leinölsäure* =  $H + C^{32}H^{54}O^3$  (welche Zusammensetzung jedoch erst nachher Schüler — Jahresb. für 1857 S. 155 — richtig ermittelte) erkannt und dadurch nur eine auf das Leinöl beschränkte Erklärung über den Unterschied zwischen trocknenden (an der Luft fest werdenden) und schmierig bleibenden Oele gefunden worden war, konnte man allerdings wohl folgern, dass auch die übrigen trocknenden Oele (Mohnöl, Hanföl, Wallnussöl) dieselbe Säure enthalten würden, allein diese Folgerung war bisher auffallend genug nur eine durch keine Thatfachen weiter unterstützte Vermuthung geblieben. Nun aber hat Mulder die erwähnten trocknenden Oele einer Elementar-Analyse unterworfen und in allen derselben einen so nahe zu gleichen Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und mithin auch Sauerstoff gefunden, dass er darin einerlei fette Säure, d. h. die Leinölsäure anzunehmen sich berechtigt glaubt. In diesen trocknenden Oelen, so weit er sie, wie im Folgenden vorkommen wird, specieller untersuchte, hat er aber auch ausser dem leinölsauren Lipyloxyd einen nicht unbedeutenden Gehalt an den Verbindungen des Lipyloxyds mit Elainsäure (Elain), Palmitinsäure (Palmitin), Myristinsäure (Myristin) und Laurostearinsäure (Laurostearin) gefunden und, abgesehen von fremden, namentlich färbenden Stoffen würde daher nur ein ungleicher Gehalt an diesen Fetten die trocknenden Oele von einander unterscheiden lassen, wie solches auch der Fall ist bei den schmierig bleibenden Oelen, welche elainsaures Lipyloxyd anstatt leinölsaures Lipyloxyd enthalten.

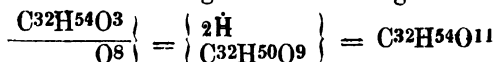
Nennen wir nun das so verbreitet vorkommende elainsaure Lipyloxyd schon immer allgemein und nicht nach einer einzigen Quelle sehr zweckmässig *Elain* und die Säure darin *Elainsäure*, so erscheint es nunmehr auch gerechtfertigt, das leinölsaure Lipyloxyd

kurz *Olein* und die Säure darin *Oleinsäure* zu nennen, weil beide nicht bloss mehr im Leinöl vorkommen, während die Namen *Oel* und *Oelsäure* dann als allgemeine Ausdrücke für flüssige Fette und flüssige Fettsäuren, ohne deren Natur damit anzudeuten, reservirt bleiben können.

Die *Oleinsäure* bekam Mulder aus Leinöl nach der von Schüler angegebenen Methode und er fand sie auch eben so beschaffen und zusammengesetzt, wie dieser. Von den Salzen derselben lösen sich nur die mit Alkalien in Wasser, die von Baryt und Kalk in siedendem Alkohol, und die von den Oxyden vom Calcium, Zink, Kupfer und Blei auch in Aether. Lässt man ferner die Lösung des Bleisalzes in Aether auf einer Glastafel verdunsten, so bleibt ein weisser Rückstand, in welchem sich die Oleinsäure bereits durch Oxydation in eine neue Säure verwandelt hat, welche Mulder

*Leinoxylsäure* (Oleoxylsäure) nennt und nach der Formel  $C_{32}H_{50}O_9$  zusammengesetzt fand, zu deren Bildung also 1 Atom Oleinsäure 8 Atome Sauerstoff aufgenommen hatte, von denen 2 mit  $2H$  in Gestalt von Wasser austraten, während die übrigen 6 eingetreten waren. Vertheilt man dann das Bleisalz =  $Pb + C_{32}H_{50}O_9$  in Alkohol und zersetzt es darin durch Schwefelwasserstoff, so gibt die abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten die reine Leinoxylsäure in Gestalt einer farblosen, terpenthinartigen, klebenden, in Alkohol und Aether löslichen Masse. Erhitzt man dieselbe, so geht sie in eine blutrothe Modification über, welche auch entsteht, wenn man der Oleinsäure an der Luft den Sauerstoff absorbiren lässt, in welchem Falle das rothe Product =  $H^3 + C_{32}H_{50}O_9$  ist. Die rothe Leinoxylsäure wird rein erhalten, wenn man das weisse Bleisalz mit heisser verdünnter Salzsäure zersetzt, dann Alkohol zufügt, das ausgeschiedene Chlorblei entfernt und den Alkohol wegdunstet. Sie ist dann eine rothbraune, harzige und leicht schmelzbare Masse, die sich in Alkohol und Aether mit rother Farbe auflöst und sauer reagirt. Setzt man diese rothe Modification in dünnen Schichten dem Einfluss der Sonne aus, so kehrt sie in die farblose Modification wieder zurück. Lässt man diese Leinoxylsäure dem Einfluss der Luft weiter ausgesetzt stehen, bis sie ganz fest und trocken geworden ist, so hat sie 2 Atome Wasser aufgenommen und sich damit in

*Leinoxyn* =  $C_{32}H_{54}O^{11}$  verwandelt, welches neutral und in Aether unlöslich ist, und welches beim Erhitzen bis zu  $+ 100^\circ$  diese 2 Atome Wasser wieder abgibt, unter Regeneration der ursprünglichen Leinoxylsäure. Die Veränderung, welche die Oleinsäure bei dem Festwerden oder dem sogenannten Trocknen an der Luft erfährt, findet in der folgenden Gleichung



ihre Erklärung, in Folge welcher sie also zunächst mit 8 Atomen Sauerstoff 2 Atome Wasser und 1 Atom Leinoxylsäure hervorbringt,

welche letztere sich dann die 2 Atome Wasser assimilirt und damit das trockne Leinoxyn erzeugt. Denselben Process erfährt sie auch in ihrer Verbindung mit Lipyloxyd, welche die Hauptmasse von

*Oleum Lini* ausmacht, weil dieses *Leinöl* bekanntlich an der Luft fest wird, allein um Vieles langsamer, theils wegen ihrer Verbindung mit dem Lipyloxyd darin und theils weil das durch Auspressen erhaltene *Leinöl* mehrere andere nicht trocknende Fette nach Mulder in einer unerwartet grossen Menge beigemischt enthält.

Als Mulder nämlich das *Leinöl* verseifte, bekam er daraus ausser der Oleinsäure etwa 5 Proc. Palmitinsäure, 5 Proc. Myristinsäure und 10 Procent Elainsäure, wonach das Oel über 10 Proc. fester Fette und über 10 Proc. Elain enthalten würde, die sämmtlich nicht trocknende Fette sind. Die Palmitinsäure und Myristinsäure werden erhalten, wenn man das aus der Seife durch Säure abgeschiedene Fettsäuren-Gemisch in Alkohol auflöst und die Lösung verdunsten lässt, wobei zuerst die Palmitinsäure und darauf die Myristinsäure daraus anschießt, und bereitet man dann aus der Oleinsäure, welche sich zuletzt ölförmig ausscheidet, ein Bleisalz, und lässt man dasselbe sich so oft wiederholt in Aether lösen und durch Verdunsten wieder ausscheiden, bis sich der Verdunstungs-Rückstand ganz wieder in Aether löst, so hat sich das oleinsäure Bleioxyd in ein in Aether unlösliches Oxydationsproduct (*Leinoxyn*) verwandelt (von dem jedes Mal nach dem Verdunsten beim Behandeln mit Aether eine Portion zurückbleibt), und man hat nur noch eine Lösung von elainsaurem Bleioxyd in Aether, worin aber auch die Elainsäure in eine Art von *oxydirter Elainsäure* (*Brenzölsäure?*) übergegangen ist, indem sie nach der Abscheidung mit salpetriger Säure nicht mehr völlig feste Elaidinsäure, sondern nur noch eine butterartige Masse liefert. Aus einem an der Luft ganz fest gewordenen *Leinöl* kann man mit Aether dieselbe veränderte Elainsäure und ausserdem Palmitinsäure und Myristinsäure ausziehen.

An der Luft absorbirt das rohe *Leinöl* allerdings auch Sauerstoff und wird fest, aber es entstehen dabei wegen des Gehalts an Lipyloxyd in dem Olein, Elain, Palmitin und Myristin und einer vorgängigen Verseifung derselben mit dem Wasser der Luft noch verschiedene andere nähere und secundäre Producte, zunächst also Glycerin und die freien Fettsäuren; aus dem Glycerin entstehen weiter Glycerinsäure, Acrylsäure etc.; von den Fettsäuren zunächst aus der Oleinsäure die Leinoxylsäure und aus dieser wiederum das *Leinoxyn*; dann aus der Elainsäure die *Brenzölsäure* (*Sebacylsäure*), während die Palmitinsäure und Myristinsäure sich am längsten dem sogenannten Ranzigwerden widersetzen, so dass man sie, wie schon angeführt, aus dem festen Rückstände des *Leinöls* noch theilweise unverändert mit Aether ausziehen kann. Als Oxydationsproducte treten dabei endlich noch Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure etc. auf und was von allen diesen Producten flüchtig ist, geht natürlich bei dem Festwerden des *Leinöls* an der Luft weg, so dass der feste Rückstand davon im Wesentlichen immer das

Leinoxyn ist, gemengt mit grösseren oder geringeren Resten von den festen Fettsäuren, von Brenzölsäure und dem Glycerin etc. Alle diese Prozesse gehen unter dem Einflusse des Sonnenlichts rascher vor sich.

Die Herstellung eines rascher festwerdenden Leinöls: *Leinölfirnis* und *Siccativ*, hat danach die Aufgabe, alle darin liegende Hindernisse zu beseitigen, und ein einfaches Hilfsmittel besteht bekanntlich in dem Erhitzen mit Bleioxyd, welches eine partielle Verseifung bewirkt und die festen Fettsäuren daraus wegnimmt, während die Oleinsäure durch die Wärme in die leichter oxydierbare, wasserfreie Oleinsäure übergeht. Noch besser wird der Zweck befördert, wenn man dazu die schon etwas oxydirend wirkende Mennige mit dem Leinöl erhitzt, und hält man allemal 100 Theile Leinöl mit 3 Theilen Mennige an der Luft 2 Stunden lang im gelinden Sieden, so hat man nach dem Absetzenlassen und klaren Abgiessen ein sehr rasch trocknendes Siccativ.

Wird nämlich Leinöl für sich einer sehr langsam trocknen Destillation unterworfen, so gehen Acrolein, Acrylsäure, Brenzölsäure, Palmitinsäure und Myristinsäure weg, und bei einem gewissen Grade der Destillation hat man fast nur noch wasserfreie Oleinsäure zurück, welche an der Luft rasch in Leinoxylsäure und dann in Leinoxyn übergeht, die aber bei zu langer und zu starker Erhitzung in Kohlwasserstoffe, feste und flüssige Körper zerfallen.

*Oleum Papaveris.* Nach dem, was im Vorhergehenden über die trocknenden Oele im Allgemeinen und über das Leinöl insbesondere mitgetheilt worden ist, habe ich aus der Arbeit von Mulder für das *Mohnöl* speciell noch Folgendes hervorzuheben:

Gleichwie demnach das Leinöl, so ist auch das Mohnöl im Wesentlichen nur *Olein* mit einem Gehalt nach Mulder's Bestimmung von 14 Proc. *Myristin*, 6 Proc. *Laurostearin*, 8 Proc. *Elain* und nur sehr geringen Mengen von *Palmitin*. Gleichwie das Leinöl, enthält auch dieses Mohnöl kein Stearin. (Vergl. Jahresber. für 1863 S. 159).

Das Mohnöl zeigt daher auch ganz ähnliche chemische Verhältnisse, wie das Leinöl, nur trocknet es langsamer, wie dieses, und der Unterschied des Mohnöls vom Leinöl besteht also nur in dem ungleichen und summarisch grösseren Gehalt an anderen Fetten (weshalb es langsamer trocknet) und in dem jedenfalls geringeren und viel weniger färbenden Gehalt an ganz fremden Substanzen, in Folge welcher das Mohnöl bekanntlich fast farblos und geruchlos ist, während das Leinöl braun gefärbt und widrig riechend ist. In allen diesen Verhältnissen stimmt dagegen mit dem Mohnöl viel mehr das Oel aus Wallnusskernen, das

*Oleum nucum Juglandis* überein, indem dasselbe auch fast farblos und geruchlos ist, und indem Mulder darin, ausser *Olein* als Hauptbestandtheil, 10 Proc. *Myristin*, 20 Proc. *Laurostearin* und 6 Proc. *Elain*, aber weder Palmitin noch Stearin fand.

Myristin, Laurostearin und Elain waren bisher wohl kaum vermuthete Bestandtheile der trocknenden Oele, und die grosse Menge derselben darin ist eben so auffallend als interessant. Da diese trocknenden Oele auch beim starken Abkühlen kein starres Fett absetzen, so folgt daraus, dass Myristin und Laurostearin in dem Olein und Elain sehr auflöslich sind und daher bisher der Beobachtung sich entzogen, während bekanntlich die viel Stearin und Palmitin enthaltenden Elaine schon häufig bei gewöhnlicher Temperatur viel starres Fett absetzen.

d. *Zweiatomige Alkohole*. Von den Resultaten der vielen Arbeiten über diese interessanten Körper dürfte in pharmaceutischer Beziehung nur die Erfahrung erwähnt zu werden verdienen, welche ein Derivat des

*Aethyl-Glycols* =  $C^4H^{12}O^4$  betrifft, nämlich die diesem Glycol bekanntlich (Jahresb. für 1863 S. 159) angehörige

*Glycolsäure* oder Homolactinsäure =  $H + C^4H^6O^5$ . Dieselbe ist nämlich von Erlenmeyer (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 639) in den Früchten von

*Vitis vinifera* natürlich gebildet nachgewiesen worden. Die Weintrauben enthalten davon jedoch nur eine kleine Menge und zwar, wie es scheint, immer nur so lange, als dieselben noch unreif sind, woraus folgt, dass sie beim Reifen darin verschwindet, und ist Erlenmeyer der Ansicht, dass sie nach ihrer Erzeugung darin stets auch sogleich weiter verwandelt werde.

e. *Einatomige Alkohole*. Von den Resultaten sehr zahlreicher neuer Untersuchungen über diese wichtige und interessante Körperklasse scheinen mir nur die folgenden hier vorgeführt werden zu müssen.

1. *Melissyl-Alkohol* =  $C^{60}H^{124}O^2$  und 2. *Cerotyl-Alkohol* =  $C^{54}H^{112}O^2$ . Das bekanntlich aus palmitinsaurem Keryloxyd (Myricin) und freier Cerotinsäure (Cerin) gemengte

*Cera apiaria* oder *Bienenwachs* ist, gleichwie schon mehreren Anderen (Jahresb. für 1864 S. 207) jetzt auch Payen (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. I, 466) sehr stark mit Paraffin verfälscht vorgekommen, welcher Betrug demselben noch neu erschien. Nach ihm kann man diese Beimischung schon durch einen niederen Schmelzpunkt erkennen, indem reines Bienenwachs bei  $+ 61$  bis  $+ 62^\circ$ , dagegen die verschiedenen Arten von Paraffin einen Schmelzpunkt von  $+ 33^\circ$  bis höchstens  $+ 49^\circ$  haben, der Schmelzpunkt also mehr oder weniger unter  $61^\circ$  fallen muss.

Da aber ein solcher niedrigerer Schmelzpunkt nicht bloß Paraffin, sondern auch Talg etc. ausweisen kann, so ist jedenfalls die folgende von Payen angegebene Prüfung sicherer und bestimmter: Man verseift das verdächtige Wachs mit Kalilauge, verdunstet die Masse bis zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Aether, der nun das nicht verseifbare Paraffin auszieht und dann beim Verdunsten dasselbe zurücklässt, während die verseifte Wachsmasse

sich nicht in dem Aether löst. Dieses Verfahren erscheint als eine Verbesserung der Methode von Dullo (Jahresb. für 1864 S. 207). Der dann aus dem Aether zurückbleibende Rückstand zeigte nun alle die Eigenschaften des Paraffins, und das, was Payen aus dem Wachs auf diese Weise bekam und als Paraffin betrachtet, schmolz bei  $+ 47^{\circ}$ .

Indem Wittstein die Angaben von Payen in seiner „Vierteljahresschrift für Pharmacie XV, 443“ mittheilt, knüpft er daran die Nachweisung, dass nicht Reichenbach der Entdecker des Paraffins sei, sondern der Weil. Hofr. u. Prof. Buchner, welcher (dess. Repert. f. d. Pharmac. IX, 290) schon 1820 das Erdöl von Tegernsee untersucht und daraus eine *Bergfett* genannte Substanz erhalten habe, von dem Reichenbach jedenfalls keine Ahnung gehabt hätte, als er sein „Paraffin“ aufstellte.

Inzwischen erscheint es noch gar nicht ausgemacht zu sein, dass Reichenbach's Paraffin aus Buchentheer nicht einen eigenthümlichen Körper betreffe, welchem demnach nur dieser Name zukäme, und dass also die ähnlichen Körper, welche man nachher aus künstlichen und natürlichen Theer- und Erdöl-Arten, aus Steinkohlen, Torf etc. etc. erhalten und ebenfalls Paraffin genannt hat, nicht allein von Reichenbach's Paraffin, sondern auch wieder unter sich verschieden seien, wie solches auch Dullo (am angef. O.) bemerkt.

Eine andere Nachweisung des Paraffins in Wachs, welche auch zur quantitativen Bestimmung geeignet erscheint, ist von Liès-Bodart (Compt. rend. LXII, 749) angegeben worden. Sie besteht darin, dass man das verdächtige Wachs in Amyl-Alkohol auflöst, verdünnte rauchende Schwefelsäure hinzufügt, so lange erhitzt, als noch Blasen entwickelt werden und dann erkalten lässt. Die erstarrte Masse besteht nun aus Paraffin, Melissyl-Alkohol, cerotinsaurem und palmitinsaurem Amyloxyd. Man erhitzt sie nun mit concentrirter Schwefelsäure, wodurch etwa in 2 Stunden alle jene Körper mit Ausnahme des Paraffins verkohlt sind. Diese kohlige Masse zieht man mit heissem Amyl-Alkohol aus, versetzt die vermischten und filtrirten Auszüge mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, wodurch der Amyl-Alkohol sich in Amylschwefelsäure verwandelt und dadurch die Eigenschaft verliert, das Paraffin aufgelöst zu erhalten, so dass es sich beim Erkalten ganz ausscheidet, aber nicht ganz rein und daher noch nach gewöhnlichen Vorschriften gereinigt werden muss, wenn man es ganz rein haben will.

Nach Liès-Bodart werden von einem solchen mit Paraffin verfälschten Wachse grosse Mengen aus Amerika importirt.

3. *Aethyl-Alkohol* =  $C^4H^{12}O^2$ . Eine mehrseitige und dadurch noch vortheilhaftere Verwerthung der Holzfaser oder des Zellstoffs, wie die von Cramer (Jahresb. für 1857 S. 161) zur blossen Fabrikation von Weingeist, scheint eine Gesellschaft in Genf (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1150) in Betrieb setzen zu wollen, wenigstens ist es bereits bekannt geworden, dass sie die Sägespäne so mit

Schwefelsäure zu behandeln gelernt haben, dass sie daraus erzielen *einerseits* Zucker, um durch Gährung desselben, wie auch Cramer, Weingeist zu produciren, dessen Ausbeute schon allein die Kosten der Materialien und des Betriebs decken soll, und *anderseits* eine Fasermasse, um daraus Papier in verschiedenen Sorten zu verfertigen, welches alle Producte der Art, wie sie gegenwärtig aus verschiedenen anderen Substanzen, als aus Lumpen, fabricirt werden, übertreffen und selbst den aus dem letzteren sehr nahe kommen soll.

**Gährung.** Hallier hat die Pilze, welche bekanntlich die verschiedenen Gährungsarten bedingen sollen, einer sehr eingehenden naturhistorischen Erforschung unterworfen und die Resultate derselben vorgelegt. Wegen ihrer hauptsächlich botanischen Bedeutung habe ich sie bereits S. 20 in der Pharmacognosie mitgetheilt, um hier darauf hinweisen zu können.

Naunyn (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 181) hat ferner gezeigt, dass reines Benzin (Benzol) den die Weingährung verhindernden Substanzen angehört. Die darüber vorgelegten Versuche mit Traubenzucker etc. weisen solches völlig aus.

**Trockenhefe.** Die amerikanische Trockenhefe wird nach dem „Polyt. Centralblatt 1866 S. 478“ auf folgende Weise bereitet:

Man übergiesst 6 Loth Hopfen und  $3\frac{1}{2}$  Pfund Roggenmehl mit 4 Quart heissem Wasser, colirt den lauwarm gewordenen Auszug, setzt  $\frac{1}{4}$  Quart Bierhefe zu und lässt die Mischung gähren; am folgenden Tage setzt man 7 Pfund Mehl von Mais, Gerste oder Erbsen hinzu, knetet daraus einen gleichförmigen Teig, rollt diesen zu  $\frac{1}{2}$  Zoll dicken Kuchen aus, theilt denselben am besten mit einem Glassmesser in kleinere Stücke und trocknet diese in warmen Räumen oder an der Sonne unter häufigem Umwenden.

In verschlossenen Gefässen kann diese Hefe beliebig lange aufbewahrt werden, und für die Anwendung bricht man etwas von dem Kuchen ab, weicht in heissem Wasser ein, lässt 24 Stunden lang an einem warmen Orte stehen und benutzt dann die Masse wie gewöhnliche Hefe.

**Alkohol absolutus.** Mit besonderer Genauigkeit und wissenschaftlicher Umsicht hat Mendelejeff (Zeitschrift f. Chemie 2 Ser. I, 257) den absolut *wasserfreien Weingeist* darzustellen gesucht, um dann verschiedene Verhältnisse desselben, als specifisches Gewicht, Ausdehnung in der Wärme, Siedepunkt, Vereinigung mit Wasser etc., damit zeitgemäss zu revidiren und festzustellen.

Von dem absolut ganz rein und wasserfrei dargestellten Weingeist glaubt Mendelejeff annehmen zu können, dass er ganz *geruchlos* sey, indem der Geruch bei den wiederholten Rectificationen immer schwächer wurde, jedoch nicht völlig verschwand, aber doch so, dass wenn am Ende auch noch eine Spur eines Riechstoffs darin zurückgeblieben seyn sollte, dieselbe doch keinen Einfluss auf die folgenden Bestimmungen ausüben könnte.

Den *Siedepunkt* des wirklich wasserfreien Weingeists fand Mendelejeff =  $78^{\circ},303$  und das *specifische Gewicht* desselben =

0,80625	bei	$0^{\circ}$
0,80207	„	+ $5^{\circ}$
0,79788	„	+ $10^{\circ}$
0,79367	„	+ $15^{\circ}$
0,78945	„	+ $20^{\circ}$
0,78522	„	+ $25^{\circ}$
0,78096	„	+ $30^{\circ}$

Das relative *Volum-Verhältniss* des wirklich wasserfreien Weingeistes bei den verschiedenen Temperaturen wird demnach durch folgende Zahlen ausgedrückt:

1,00000	bei	$0^{\circ}$
1,01049	„	$10^{\circ}$
1,01585	„	$15^{\circ}$
1,02128	„	$20^{\circ}$
1,03238	„	$30^{\circ}$

Die grösste *Contraction*, welche bekanntlich der Weingeist beim Vermischen mit Wasser erfährt, besitzt ein Gemisch von 45,88 Gewichtstheilen wirklich wasserfreiem Weingeist und 54,12 Gewichtstheilen Wasser, welches ziemlich genau der Formel  $C^4H^{12}O^2 + 6H$  entspricht und daher als eine Art chemischer Verbindung von 1 Atom Weingeist und 6 Atomen Wasser angesehen werden könnte.

Nach den Bestimmungen des *specifischen Gewichts* der *Mischungen* des wirklich wasserfreien Weingeistes mit 5 zu 5 Procenten Wasser bei verschiedenen Temperaturen und bezogen auf Wasser von  $4^{\circ} = 1,0000$  hat endlich Mendelejeff die folgende Tabelle hergestellt, worin die erste Reihe von Zahlen die Procentgehalte an wasserfreiem Weingeist und die folgenden 4 Reihen die specifischen Gewichte der Mischungen bei den darüber gesetzten Temperaturgraden ausdrücken:

Procente.	Bei $0^{\circ}$	Bei + $10^{\circ}$	Bei + $20^{\circ}$	Bei + $30^{\circ}$
0	0,99988	0,99975	0,99831	0,99579
5	0,99135	0,99113	0,98945	0,98680
10	0,98493	0,98409	0,98195	0,97892
15	0,97995	0,97816	0,97527	0,97142
20	0,97566	0,97263	0,96877	0,96413
25	0,95115	0,96672	0,96185	0,95628
30	0,96540	0,95998	0,95403	0,94751
35	0,95784	0,95174	0,94514	0,93813
40	0,94939	0,94255	0,93511	0,92787
45	0,93977	0,93254	0,92493	0,91710
50	0,92940	0,92182	0,91400	0,90577
55	0,91848	0,91074	0,90275	0,89456
60	0,90742	0,89944	0,89129	0,88304
65	0,89595	0,88790	0,87961	0,87125
70	0,88420	0,87613	0,86781	0,85925
75	0,87245	0,86427	0,85580	0,84719



Procente.	Bei 0°	Bei +10°	Bei +20°	Bei +30°
80	0,86035	0,82515	0,84366	0,83483
85	0,84789	0,83967	0,83115	0,82232
90	0,83482	0,82665	0,81801	0,80918
95	0,82119	0,81291	0,80433	0,79553
100	0,80625	0,79788	0,78945	0,78096.

Wie dieser Aethyl-Alkohol auf eine Verfälschung mit Methyl-Alkohol geprüft werden kann, wird nachher bei diesem letzteren mitgetheilt werden.

*Aether sulphuricus.* Procter (Pharmac. Journ. and Transact. VII, 195) hat gefunden, dass wenn man gleiche Volumen von starkem Ammoniakliquor und Aether durch einander schüttelt, das Gemisch in ein heftiges Aufwallen geräth, und dass man, wenn das Durcheinanderschütteln in einer verschlossenen Flasche geschieht, eine zähe opalisirende Masse erhält, welche beim Oeffnen der Flasche unter Gasentwicklung aus derselben hervorgeschleudert wird, was aber nicht mehr stattfindet, wenn man die beiden Flüssigkeiten sich durch ruhiges Stehen wieder von einander trennen und über einander hat schichten lassen. Ueber die Bildung jener Masse und die heftige Gasentwicklung hat Procter nichts weiter angeführt als die Vermuthung, dass dabei die Bildung einer Art von Emulsion im Spiele seyn dürfte.

Zur Ermittlung der Frage: ob ein Schwefeläther mit einem mit Methyl-Alkohol verfälscht gewesenen Weingeist bereitet gewesen ist, und derselbe in Folge dessen eine entsprechende Beimischung von Methyl-Aether bekommen hat, empfiehlt Young (Pharmac. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 278) die schön rothe Lösung von 1 Gran übermangansauerm Kali in 568 Gran Wasser, von der man 10 Tropfen zu 284 Gran des verdächtigen Schwefeläthers setzt: Ist der Schwefeläther rein, so bekommt er eine schön blassrothe Farbe, die er sehr lange Zeit behält, während der mit Methyl-Aether gemengte Schwefeläther jene Farbe schon in 1 Minute in eine blassbraune verwandelt.

Durch jene Lösung des übermangansaueren Kalis kann man auch erfahren, ob der

*Spiritus nitrico-aethereus* mit einem mit Methyl-Alkohol verfälschten Weingeist bereitet worden ist, ob also dieses Präparat die analogen Derivate von Methyl-Alkohol enthält, welche er nur von Aethyl-Alkohol besitzen soll. Zu diesem Endzweck hat man nur vorher das Präparat mit einer entsprechenden Menge von Natronhydrat bis zur Verwandlung zu digeriren (Jahresb. für 1865 S. 180), dann die Flüssigkeit zu destilliren und das Destillat nun derselben Prüfung mit der Lösung des übermangansaueren Kali's zu unterwerfen, wie direct den Aethyl-Alkohol oder den Schwefeläther. Eine sofortige oder baldige braune Färbung weist also dann die unrichtige Bereitung aus.

*Vinum rubrum.* Die aus dem Rothwein sich häufig absetzenden Krystalle sind bekanntlich meist als Weinstein betrachtet

worden. Auch Phipson (Compt. rend. LXII, 230) hatte sie schon 1858 nach einer oberflächlichen Prüfung dafür gehalten. Inzwischen bekam derselbe vor etwa 1 Jahr von einer englischen Compagnie ein aus 7200 Flaschen des rothen Bordeauxweins abgesetztes und daraus gesammeltes Krystallpulver zur Untersuchung, welches er mit dem früher von ihm selbst gesammelten völlig gleich beschaffen fand. Die Krystalle erkannte Phipson unter einem Mikroscope als achteckige Tafeln, welche durch den Farbstoff des Rothweins etwas gefärbt waren. Das daraus bereitete Kalksalz bildete theils rhombische Prismen mit den Flächen des Octaëders und theils vollständige Octaëder, und es war sowohl in kalter als auch in warmer Essigsäure unlöslich, woraus er auf das Vorkommen von Traubensäure in den krystallinischen Absatz des Rothweins schloss, und bei einer genauern Untersuchung zeigte sich derselbe bestehend aus:

Zweifach-traubensaurem Kali	88,8
Neutralem weinsaurem Kalk	6,2
Rothem Farbstoff, Fermentsubstanz etc.	5,0
	<u>100.</u>

Unter dem Mikroskop bemerkte er in dem Absatze allerdings auch einige prismatische Krystalle, welche saures weinsaures Kali zu seyn schienen, die Menge derselben war aber so gering, dass sie keinen Einfluss auf das Resultat der Analyse haben konnten. Phipson ist dabei der Ansicht, dass in den Absätzen von Weinen bisher noch kein saures traubensaures Kali ohne Weinstein gefunden worden sey.

Die rothen Weine, woraus sich dieses saure traubensaure Kali abgesetzt hatte, zeichneten sich durch eine vorzügliche Qualität aus.

Wenn aber das saure traubensaure Kali bei der Reinigung des rohen Weinstens in den Mutterlaugen bleibt (Jahresber. für 1853 S. 105—106) und daher der gereinigte Weinstein kein traubensaures Kali mehr enthalten soll, so lässt sich diese Angabe von Phipson wohl nur damit erklären, dass etwas Alkohol (bis zu 10 Procent) enthaltendes Wasser sich gegen saures traubensaures und weinsaures Kali ganz anders verhält wie reines Wasser.

Nach Artus (Polytechn. Centralblatt. 1866 S. 1296) geben echte Rothweine beim Schütteln einen weissen Schaum, aber einen röthlichen Schaum, wenn sie mit Hollunderbeeren, Heidelbeeren, Klatschrosen, Malvenblumen und Hartringelbeeren künstlich gefärbt sind.

Eine andere, mit einem Mikroscope ausführbare Unterscheidung des echten Rothweins vom künstlich gefärbten wird im „Böttger's polyt. Notizblatt. XIX, 176“ angegeben.

Man lässt 1 Tropfen davon abdunsten und betrachtet den Rückstand mit einem Mikroscope: von dem echten Rothwein zeigt der Rückstand eine homogene Mischung seines Farbstoffs mit den übrigen zurückgebliebenen Bestandtheilen des Weins, während der Rückstand vom gefärbten Wein dagegen Farbenkügelchen von verschiedenen Formen erkennen lässt, je nachdem er mit Kirschen,

Hollunderbeeren, Malvenblüthen etc. gefärbt worden war. Ein solcher Wein hat also seinen Farbstoff nicht schon durch den Gährungsprocess assimiliert bekommen.

Jene getrennte Ablagerung der künstlichen Farbstoffe kann man auch schon auf Papier bei starker Beleuchtung und Vergrößerung erkennen. (Echter Rothwein färbt daher bekanntlich ein weisses Tischtuch oder Serviette kaum röthlich, gefärbter dagegen sehr stark).

Die im vorigen Jahresberichte, S. 178, nach Miller mitgetheilte Prüfung des Aethyl-Alkohols auf eine Verfälschung mit

4. *Methyl-Alkohol* =  $C^2H^5O^2$  ist von Demselben (Pharmaceut. Journ. and Transact. VII, 318) für die Praxis noch so vereinfacht worden, dass sie nicht mehr eine Destillation nöthig macht, wenn sie in der folgenden Weise ausgeführt wird:

Man löst in einer kleinen Flasche 20 Gran zweifach-chromsaures Kali in 3 Drachmen Wasser auf, setzt 20 Tropfen Schwefelsäurehydrat und darauf  $\frac{1}{2}$  Drachme von dem zu prüfenden Alkohol hinzu, lässt nach gehörig schüttelnder Vermischung 10 Minuten lang ruhig stehen, fügt so viel Kalkmilch hinzu, dass die Flüssigkeit gerade alkalisch reagirend wird, erwärmt, filtrirt und wäscht mit  $\frac{1}{2}$  Unze warmem Wasser nach. Aus dem Filtrat fällt man noch restirende Chromsäure exact durch essigsäures Bleioxyd, erwärmt gelinde und filtrirt. Das nun klare, neutrale und völlig farblose Filtrat wird in gelinder Wärme bis auf 2 Drachmen verdunstet, in ein Proberohr gegossen, darin mit 1 Tropfen Acetum concentratum und der Lösung von 1 Gran salpetersaurem Silberoxyd in 30 Tropfen Wasser versetzt, dann allmählig bis zum Sieden erhitzt und 2 bis 3 Minuten lang schwach sieden gelassen. Eine dabei eintretende dunklere Färbung der Flüssigkeit selbst rührt von Aethyl-Alkohol her, auch wenn derselbe frei von Methyl-Alkohol ist, und bietet daher eine weniger zuverlässige Andeutung auf diesen Alkohol dar, als wenn man, wie nach der früheren Angabe, die Oxydationsproducte durch Destillation abgeschieden hatte. Dagegen entscheidet die Belegung der Innenseite der Proberröhre die Frage dahin dass, wenn diese Innenseite nach dem Herausgiessen der Flüssigkeit und Wiederanfüllen der Röhre mit Wasser gegen weisses Papier gehalten, rein und ungefärbt gesehen wird, kein Methyl-Alkohol vorhanden, dass aber, wenn die Innenseite *braun* belegt erkannt wird, darin ein Beweis für die Gegenwart von Methyl-Alkohol vorliegt. Auf diese Weise kann man eine Beimischung von Methyl-Alkohol in Aethyl-Alkohol entdecken, selbst wenn sie nur  $\frac{1}{50}$  von dem letzteren beträgt.

Young (Pharm. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 278) hat in dem krystallisirten *übermangansäuren Kali* ein für die Unterscheidung von Aethyl-Alkohol und Methyl-Alkohol, sowohl isolirt als auch in ihren Vermischungen und in Gestalt von Aether und dem Spiritus nitrico-aethereus, wie es scheint, eben so einfaches als zuverlässiges Mittel entdeckt und bei der Anwendung bewährt gefunden:

Für die Prüfungen verwendet derselbe eine Lösung von 1 Gran übermangansaurem Kali in 568 Gran Wasser.

Vermischt man nun 10 Tropfen dieser Lösung mit 284 Gran reinem *Aethyl-Alkohol*, so bekommt das Gemisch eine schöne, blass-rotte Farbe, welche es wenigstens 10 Minuten lang beibehält, worauf sie dann aber allmählig von selbst verschwindet.

Stellt man denselben Versuch mit *Aethyl-Alkohol* an, dem vorher nur 2 Procent Methyl-Alkohol zugesetzt worden sind, so erhält das Gemisch sogleich eine matte hellbraune Färbung, und enthält der *Aethyl-Alkohol* einen Zusatz von 10 Procent Methyl-Alkohol (wie der „Methylatad Spirit“ der Engländer — Jahresb. für 1865 S. 179 —), so bekommt die Mischung sofort eine dunkelbraune Farbe.

Auf diese Weise kann man selbst den Gehalt von 1 Theil Methyl-Alkohol in 300 Theilen rectificirtem Spiritus entdecken. — Die Prüfung des *Aethyl-Alkohol-Aethers* auf Methyl-Alkohol-Aether und die des Spiritus nitrico-aethereus auf eine Bereitung desselben mit einem mit Methyl-Alkohol verfälscht gewesenen Weingeist habe bereits unter dem Artikel „*Aethyl-Alkohol*“ im Vorhergehenden S. 324 mitgetheilt.

*Chloroformum*. Da sich die früheren Klagen über eine freiwillige Zersetzung des *Chloroforms* auch in der jüngsten Zeit häufig wiederholen, so scheint Hager (Pharmac. Centralblatt VII, 426) seinen früheren Angaben entgegen doch etwas Wahres daran zu sein, und nach seiner eigenen Erfahrung der Einfluss des Lichts (Jahresb. für 1863 S. 165 und für 1865 S. 180) dieselbe nicht allein zu bedingen. Hager hatte nämlich ein Chloroform eingekauft, welches 1,496 spec. Gew. bei  $+ 17^{\circ},5$  besass und auch sonst eine gute Beschaffenheit auswies. Er hatte dasselbe in einem Schranke an einem dem Tageslichte unzugänglichen Orte verwahrt und fand es dennoch nach etwa  $\frac{1}{4}$  Jahr schon so sauer geworden, dass es bestimmt Salzsäuregas exhalirte. Durch Schütteln mit Magnesia verlor es den erstickenden Geruch nach Salzsäure nicht ganz, und bei einer Rectification ging es immer sauer und nach Salzsäure riechend über, mit Zurücklassung einer geringen Menge von Flüssigkeit, welche 1,5 spec. Gewicht hatte, und welche Hager für Parachloralid zu halten geneigt ist. In dem mit dem sauer gewordenen Chloroform geschüttelten Wasser fand Hager viel Salzsäure, wenig Ameisensäure und Chloressigsäure.

In Folge dieser Verhältnisse glaubt Hager, dass sich das Chloroform mit dem Sauerstoff der Luft oxydiren könne, oder dass es von vorn herein mit Chloralid, (wahrscheinlicher aber wohl Chloral =  $C^4H^2Cl^3O^2$ , einer Flüssigkeit von 1,502 specif. Gewicht, weil Chloralid bekanntlich ein krystallisirbarer fester Körper ist) verunreinigt gewesen sei.

Wiewohl Ursache und Zersetzungsweise des Chloroforms sich jetzt noch nicht mit Sicherheit angeben lassen, so rath Hager doch eine grosse Vorsicht bei der Aufbewahrung und Dispensirung

des Chloroforms zu handhaben. Die Aufbewahrung eines bei der Prüfung sich völlig bewährten Chloroforms soll zu 2 bis 3 Unzen vertheilt in ganz angefüllten und gut schliessenden Gläsern an einem kühlen und dunklen Orte geschehen, weil das Sauerwerden wahrscheinlich nicht gleich rasch jede Portion treffen werde, und selbstverständlich darf ein sauer gewordenes Chloroform niemals dispensirt werden, und hat man dasselbe also häufig und besonders noch vor jeder Dispensation sorgfältig zu prüfen.

Eben so gibt auch Städelers (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXII, 329) an, dass gegenwärtig ein Chloroform im Handel vorkomme, welches sich in fortwährender Veränderung befinde, welches ferner durch Behandeln mit etwas Kali und Rectificiren den Geruch des reinen Chloroforms erlange, aber dann doch rasch wieder sauer werde und den Geruch nach Phosgengas (Chlorkohlenoxyd) annehme. Städelers hat ferner bemerkt, dass ein solches in Zersetzung begriffenes Chloroform das Bilirubin (Gallenroth) nicht mit gelber oder orangerother Farbe, sondern mit grüner Farbe auflöse, und dass dasselbe auch eine gelbe Lösung von Bilirubin in gutem Chloroform rasch grün färbe, in Folge dessen er das Bilirubin für ein vortreffliches Reagens erklärt, um ein solches unrichtiges Chloroform von einem richtigen zu unterscheiden, indem schon weniger als 1 Milligramm Bilirubin hinreicht, die grüne Färbung hervorzurufen, selbst wenn die Veränderung des Chloroforms erst so eben begonnen hat und dasselbe noch nicht einmal nach dem Phosgengas riecht. Dieselbe grüne Färbung ruft auch Chlor mit dem Bilirubin hervor, denn wenn man eine gelbe Lösung von Bilirubin in gutem Chloroform mit wenig Chlorwasser durchschüttelt, so färbt sie sich prächtig grün, aber durch mehr Chlorwasser wird sie dann ganz entfärbt.

Bei einem guten und regelrecht aus Weingeist bereitetem Chloroform hat Städelers eine solche Veränderung nie beobachtet.

Das Bilirubin für die obige Prüfung wird sehr leicht erhalten, wenn man dunkelgefärbte Gallensteine zerreibt, das Pulver durch Behandeln mit Aether völlig von Fett befreit, den Rückstand eine Zeitlang mit Salzsäure digerirt, die dunkelblaugrüne Masse völlig mit Wasser auswäscht, trocknet, den trocknen Rückstand mit Chloroform erschöpft, die filtrirte Lösung verdunstet und den Rückstand durch absoluten Alkohol von Bilifuscin befreit und das zurückbleibende Bilirubin trocknet. Es ist dann schon brauchbar, aber noch nicht völlig rein, und will man es völlig rein haben, so muss man es wieder in Chloroform lösen, die filtrirte Lösung verdunsten, den Rückstand mit Aether und Alkohol behandeln, das dabei zurückbleibende Bilirubin noch einmal in Chloroform lösen, die Lösung bis zur beginnenden Ausscheidung des Bilirubins verdunsten und nun dasselbe durch Alkohol ausfällen, damit waschen und trocknen. Es ist dann ein orangefarbiges Pulver, was sich in Chloroform mit derselben Farbe löst.

Noch einfacher erhält man ein für diese Reaction hinreichend reines Bilirubin, wenn man nach Dragendorff (Pharmac. Zeit-

schrift für Russland) Ochsen-galle auf einem Wasserbade zur Trockne verdunstet, den Rückstand mit rectificirtem Schwefelkohlenstoff auszieht, den geklärten Auszug verdunsten lässt, den Rückstand wiederholt mit Alkohol und dann mit Aether behandelt, wobei das hinreichend reine Bilirubin als ein rother krystallinischer in Alkohol und Aether schwer löslicher Körper zurückbleibt, und noch rascher kann man ein kleines Quantum von einem zu obiger Reaction brauchbaren Bilirubin erhalten, wenn man frische Ochsen-galle mit Wasser verdünnt, ein wenig Salzsäure hinzufügt, nun mit rectificirtem (also schwefelfreien) Schwefelkohlenstoff schüttelt, den klar wieder abgeschiedenen Schwefelkohlenstoff verdunstet und den Rückstand mit Alkohol und Aether behandelt, wobei das anwendbare Bilirubin zurückbleibt.

Dragendorff sowohl als auch Neubauer (Zeitschrift für analyt. Chemie V, 213) haben die vorhergehenden Angaben von Städeler völlig richtig befunden, und Ref. kann hinzufügen, dass er ein vor mehr als 15 Jahren aus Weingeist selbst bereitetes und namentlich zur Reinigung auch mit concentrirter Schwefelsäure behandeltes Chloroform besitzt, welches seitdem an einem schattigen Orte aufbewahrt, sich auch noch jetzt unverändert und gut zeigt.

Bei der grossen Bedeutung des Chloroforms als Heilmittel liegt hier offenbar ein höchst wichtiger Gegenstand für eine gründliche und wissenschaftliche Erforschung vor. So viel steht aber wohl schon fest, dass ein richtig hergestelltes, reines und der Formel  $C_2H_2Cl_3$  entsprechendes Chloroform sich beim Aufbewahren nicht verändert, wenn man es nur gegen Sonnenlicht und gut auch gegen Tageslicht schützt, und fragen wir also nun, wie und aus welchen Materialien wird jenes so leicht zersetzbare Chloroform hergestellt? ist dasselbe wahres Chloroform und sind es nur fremde Beimischungen, auf deren Kosten nur allein unter allen Umständen die erwähnten Zersetzungsphänomene stattfinden? welche Körper betreffen die fremden Beimischungen und welche Producte gehen daraus bei der Selbstzersetzung hervor?

Diese Fragen werden gewiss von nun alle Kräfte in Bewegung setzen. Wäre es dabei nicht einfach und sehr erleichternd, den Weg, welchen ein solches veränderliches Chloroform im Handel bis zu unseren Händen nimmt, bis zur Quelle, d. h. bis dahin zu verfolgen, wo es bereitet wird, um hier zu sehen, wie die Fabrication geschieht, und wie es in Folge derselben beschaffen seyn kann?

So hat auch schon Hager (dessen Centralhalle VII, 441) wieder einen Nachtrag zu seinen vorhin mitgetheilten Angaben geliefert, worin wir über obige Fragen aber noch keine wünschenswerthe Aufklärung erhalten. Derselbe berichtet nämlich, dass ihm in jüngster Zeit von verschiedenen Seiten her Mittheilungen über ein zur Zersetzung geneigtes Chloroform gemacht worden seyen, woraus er nur folgern könne, dass da nicht einerlei Chloroform vorgelegen habe, und dass auch die Ursache der Zersetzung dieser Chloroformproben eine verschiedene gewesen zu seyn scheine, und daraus

schliesst Hager wiederum weiter, dass einerlei Reinigungs- und Verbesserungsmethode nicht auf alle solche unrichtigen Chloroformproben gleich gut anwendbar sey, bei der einen also wohl den Zweck erreichen lasse, bei einer anderen aber wieder auch nicht. So hat ihm Stelzner mitgetheilt, dass er ein eingekauftes und zur Zersetzung geneigtes Chloroform dadurch richtig beschaffen erhalten hätte, dass er es mit Wasser und Kalilauge geschüttelt und nach der Absonderung davon rectificirt habe, während diese Behandlung bei dem Hager vorliegenden Chloroform den Zweck verfehlte.

Zufolge einer Mittheilung aus Petersburg war dort ein solches Chloroform vorgekommen, welches Schwefelsäure beim Schütteln damit braun färbte etc.

Hager hat ferner wahrscheinlich Recht, wenn er der Ansicht ist, dass ein so zur Zersetzung geneigtes Chloroform höhere Chlorsubstitutionsproducte enthalten, die sich freiwillig zersetzten, und welche, da sie alle einen höheren Siedepunkt als Chloroform hätten, bei einer vorsichtigen Rectification am Ende zurückbleiben würden und dann erkannt werden könnten.

Die düstere Vorstellung von einem stabilen und von einem zur Zersetzung geneigten Chloroform ist übrigens nicht mehr neu, und hat sie selbst schon einmal eine wunderliche Annahme zur Erklärung gefunden (Jahresb. für 1849 S. 158—160 und für 1851 S. 137); sie ist nur seitdem durch Lieferung eines guten Chloroforms von Seiten der Fabrikanten in Vergessenheit gerathen und wäre auch gewiss eingeschlafen geblieben, wenn Apotheker nach den damals und gleich darauf noch weiter gründlich erprobten Regeln das Chloroform selbst bereitet hätten.

Jedenfalls ist ein sich veränderlich zeigendes Chloroform für die Aufnahme in Apotheken unbedingt unzulässig!

5. *Amyl-Alkohol* =  $C^{10}H^{24}O^2$ . Die Derivate oder Verwandlungsproducte von dem diesen Alkohol angehörigen

*Amylen* =  $C^{10}H^{20}$  durch Chlor sind von Bauer (Sitzungsberichte der K. K. Acad. der Wissens. zu Wien LIII, 692) genauer studirt worden, und glaube ich hier die Resultate vorführen zu müssen, weil dieser Körper selbst einmal medicinische Anwendung gefunden hat (Jahresb. für 1857 S. 173), und weil die durch das Chlor daraus entstehenden Substitutionsproducte bei dem jüngst am Chloroform gemachten Beobachtungen (S. den Artikel im Vorhergehenden „Chloroformum“ und Jahresber. für 1849 S. 158 und für 1853 S. 122) vielleicht eine Rolle spielen könnten.

Schon vor 6 Jahren hatte Guthrie gefunden, dass das Amylen das Chlorgas absorbire und dabei Salzsäuregas entwickle, aber er hatte die Producte davon nicht weiter verfolgt, und Bauer hat nun darüber die folgenden Resultate erhalten:

Das Amylen absorbirt schon bei  $-15^{\circ}$  grosse Mengen von Chlorgas, aber ohne dass dabei eine bedeutende Entwicklung von Salzsäuregas stattfindet. Nachdem dann so bei jener niederen Tempera-

tur mit dem Einleiten des Chlorgases lange Zeit fortgefahren war, wurde das Einleiten noch unter Umgebung des Gefässes mit nur kaltem und zuletzt mit siedendem Wasser fortgesetzt, wodurch am Ende eine Flüssigkeit entstand, welche nach dem Abwaschen mit alkalischem und dann mit reinem Wasser und nach dem Entwässern mit Chlorcalcium bei  $+ 40^{\circ}$  anfang zu sieden, ihren Siedepunkt dann aber allmählig so erhöhte, dass er über  $+ 240^{\circ}$  hinaufging. Das Destillationsproduct wurde dann einer fractionirten Rectification unterworfen und durch diese daraus erhalten:

a. *Monochloramylum* =  $C^{10}H^{18}Cl$  oder Amylen, worin  $1H$  gegen  $1Cl$  ausgewechselt worden ist. Dasselbe ist eine sehr bewegliche, zwischen  $+ 90$  und  $95^{\circ}$  siedende Flüssigkeit, welche 0,9992 spec. Gewicht bei  $0^{\circ}$  hat. Dasselbe betrug nur relativ sehr wenig.

b. *Amylenchlorid* =  $C^{10}H^{20} + 2Cl$  oder eine directe Verbindung des Amylens mit 2 Aequivalenten Chlor, welches auch schon von Guthrie aus dem Amylen durch Phosphorchlorid erhalten worden ist. Es siedet bei  $+ 145^{\circ}$ , und hat 1,2219 specif. Gewicht bei  $0^{\circ}$ . Es beträgt die grösste Menge von dem Product des Amylens durch Chlor und erklärt, warum das Amylen viel Chlor absorbt, aber nur wenig Salzsäuregas dabei entwickelt.

c. *Chloramylenchlorid* =  $C^{10}H^{18}Cl + 2Cl$  oder eine Verbindung von Monochloramylum mit 2 Aequivalenten Chlor, welches aus dem Theil des Destillats, welcher bei  $+ 160$  bis  $+ 190^{\circ}$  übergegangen war, sich in weissen, federartig zusammenhängenden Krystallen beim Abkühlen ausschied. — Die davon abgeschiedene Flüssigkeit scheint dieselbe Verbindung zu seyn, aber isomerisch verschieden und daher flüssig.

d. *Bichloramylenchlorid* =  $C^{10}H^{16}Cl_2 + Cl_2$  oder eine Verbindung von 2 Aequivalenten Chlor mit einem Amylen, worin  $2H$  gegen  $2Cl$  ausgewechselt worden sind. Dasselbe bildet sich in ansehnlicher Menge durch das Chlor am Ende bei  $+ 100^{\circ}$ . Es ist eine wasserhelle, nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche bei  $+ 220$  bis  $230^{\circ}$  siedet, 1,4292 specif. Gewicht bei  $0^{\circ}$  hat und mit grünesäurter Flamme verbrennbar ist.

Ob aber diese Körper, was für ihr mögliches Vorkommen in Chloroform zu erfahren von Interesse gewesen wäre, sich leicht und mit Bildung von Salzsäure zersetzen, ist nicht erforscht worden.

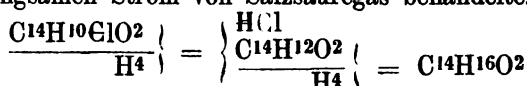
6. *Capryl-Alkohol*. Da die Resultate der Untersuchungen über die Producte der trocknen Destillation des ricinölsäuren Natrons von Bouis, Städeler, Limpricht etc., wie sie in den Jahresberichten für 1858 S. 184 und für 1861 S. 195 nachgelesen und aus denselben zurückverfolgt werden können, so verschieden ausgefallen waren, dass man nicht sicher sagen konnte, ob dabei dieser Capryl-Alkohol =  $C^{16}H^{36}O^2$  oder der

*Oenanthyl-Alkohol* =  $C^{14}H^{32}O^2$  gebildet würde, so hat Choppmann (Journ. of the Chem. Soc. 2 Ser. III, 290) neue Versuche darüber angestellt, und glaubt derselbe sicher gefunden zu haben,



dass unter gewissen Umständen dabei beide Alkohole zugleich auftreten können, wenigstens hat er aus dem Destillat beide Alkohole isolirt erhalten.

7. *Benzyl-Alkohol* =  $C^{14}H^{16}O^2$ . Dieser Alkohol ist von Lippmann (Annal. der Chem. und Pharmac. CXXXVII, 252) dadurch künstlich hervorgebracht worden, dass er Chlörbenzoyl =  $C^{14}H^{10}ClO^2$  bei völligem Ausschluss von Wasser mit flüssigem Natriumamalgam in einem langsamen Strom von Salzsäuregas behandelte. Nach



hatte sich dann zuerst Bittermandelöl und aus diesem wiederum der Benzyl-Alkohol erzeugt. Das Natrium-Amalgam allein liess das Chlorbenzoyl selbst bei mehrtägiger Berührung unverändert.

8. *Styryl-Alkohol* (Styron) =  $C^{18}H^{20}O^2$ . Aus der diesem Alkohol angehörigen

*Zimmetsäure* =  $\dot{H} + C^{18}H^{14}O^3$  hat van Rossum (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 361) die folgenden Derivate dargestellt:

a. *Zimmetsäure-Amid* =  $C^{18}H^{14}O^2 + NH^2$ , indem er die Zimmetsäure zuerst in Chlorzimmetsäure =  $\dot{H} + C^{18}H^{14}ClO^2$  verwandelte und diese mit starkem Ammoniakliquor behandelte, wodurch ein weisser, aus Salmiak und dem neuen Amid bestehender Brei entstand, woraus der erstere mit Wasser ausgewaschen wurde, um dann das Amid mit heissem Wasser zu krystallisiren, wobei es in glänzenden, weissen, blättrigen Krystallen anschoss.

b. *Zimmetsäure-Nitril* =  $C^{18}H^{14}N$  oder  $C^{16}H^{14} + Cy$ , dadurch dass er das Zimmetsäure-Amid mit Phosphorsuperchlorid =  $PCl^5$  behandelte, das entstandene Phosphoroxychlorid abdestillirte und den Rückstand mit Kalilauge behandelte, wobei sich das Nitril bildet und abscheidet. Es ist eine farblose Flüssigkeit, siedet zwischen  $+ 254$  und  $255^\circ$ , erstarrt beim Abkühlen, schmilzt aber schon wieder bei  $+ 11^\circ$ , ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. — Leitet man in die mit etwas Ammoniak versetzte Lösung in Alkohol reichlich Schwefelwasserstoff, verdunstet die Lösung auf  $\frac{1}{4}$  ihres Volums, löst den sich dann ausscheidenden Niederschlag in siedendem Wasser und filtrirt unzersetzt gebliebenes Nitril ab, so schießt daraus beim Erkalten das

c. *Thiozimmetsäure-Amid* =  $C^{18}H^{14}S^2 + NH^2$  in prächtigen, goldgelben und glänzenden blättrigen Krystallen an.

d. *Nitrozimmetsäure* =  $C^{18}H^{12}\dot{N}O^3$  entsteht, wenn man die Zimmetsäure zu kleinen Portionen nach einander in ein gut abgekühlt erhaltenes Gemisch von 1 Theil starker Salpetersäure und 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure einträgt und dann Wasser zusetzt. Es ist dabei nicht nöthig, dass man nach Mitscherlich, der diese Säure entdeckt und beschrieben hat, eine von niederen Säurestufen freie Salpetersäure anwendet.

e. *Nitrozimmtsäure-Aether* =  $C^4H^{10}O + C^{18}H^{12}\bar{N}O_3$  bildet sich, wenn man zimmtsäures Aethyloxyd in starker Salpetersäure auflöst. Nach bisherigen Angaben sollte dies nicht der Fall seyn.

9. *Phenyl-Alkohol*. (Phenylsäure, Carbolsäure etc.). Die bekanntlich für diesen Alkohol =  $C^{12}H^{12}O^2$  als so charakteristisch aufgestellte und dessen völlig entwässerten Zustand ausweisende Eigenschaft, bei gewöhnlicher Temperatur zu krystallisiren (Jahresb. für 1865 S. 181), scheint sich fast in einer gewiss unerwarteten und offenbar einen Betrug involvirenden Weise aufzuklären. Nach den Angaben von Parisel *Annuaire pharmaceutique und Pharmaceutische Zeitschrift für Russland* V, 187) soll dieselbe nämlich von Fabrikanten dadurch erzielt werden, dass sie in dem flüssigen Phenyl-Alkohol mit Hülfe von Wärme eine gewisse Menge von Naphtalin auflösen, welches dann beim Erkalten daraus in Krystallen wieder anschießt und dem Fabrikat das bekannte halbkrystallisirte Ansehen gibt.

So lange, als von dem krystallinischen Phenyl-Alkohol in Frankreich das Pfund mit 20 Franken, dagegen das Pfund von dem nur flüssigen Phenyl-Alkohol mit nur 5 Franken bezahlt wurde, bestand darüber also ein sehr lukratives Geheimniss, was aber nach dem allmäligen Herabdrücken des Preises für den ersteren auf 6 Franken fürs Pfund der Veröffentlichung vorzuenthalten kein Interesse mehr gewährte.

Man kann das Naphtalin aus dem flüssigen Phenyl-Alkohol zur (aber doch wohl nur theilweisen) Abscheidung bringen, wenn man das krystallinische Präparat mit einer grösseren Menge heissen Wasser schüttelt und nun erkalten lässt: Der Phenyl-Alkohol hat sich dann unter dem Wasser ölförmig angesammelt, während Krystallfitter von dem Naphtalin theils an den Seitenwänden des Glases hängen und theils in dem Wasser umherschwimmen.

Dass dieser Kunstgriff häufig und selbst wohl sehr allgemein seine Rolle gespielt hat und noch spielen dürfte, kann vielleicht nicht in Abrede gestellt werden, dass er aber dem Phenyl-Alkohol stets als Ursache seiner Krystallisirbarkeit zu Grunde liegen sollte, erscheint mir nach dem, was Calvert und Hofmann (Jahresb. für 1865 S. 181 und 186) über den Phenyl-Alkohol und das *Kreosot* als im Wesentlichen identische Körper angegeben haben, noch nicht klar erwiesen zu sein, so dass weitere Nachforschungen darüber noch entscheiden müssen. (Vergl. weiter unten auch den Artikel „Kreosotum“.)

Nach Crookes (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 267) soll ferner der Carbolsäure (Phenyl-Alkohol) häufig Steinkohlentheeröl substituirt werden, diese Betrügerei aber schon durch die Löslichkeit der Carbolsäure in 65 bis 70 Theilen Wasser oder in ihrem zweifachen Volum Natronlauge zu erkennen sein, indem sich darin das Steinkohlentheeröl fast gar nicht löst. Für die Prüfung bringt man daher die verdächtige Carbolsäure in einer Flasche mit der 70fachen Menge warmem Wasser zusammen und schüttelt dann

von Zeit zu Zeit gut durch einander; der Theil, welcher sich nun nicht von der Carbolsäure aufgelöst hat, betrifft das zugesetzte oder ganz dafür substituirte Steinkohlentheeröl. Oder man schüttelt allemal 5 Theile der verdächtigen Carbolsäure mit der Lösung von 1 Theil kaustischem Natron in 10 Theilen warmem Wasser, und was sich dann davon nicht auflöst, ist Steinhohlentheeröl.

Körner (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXVII 197) hat aus dem Phenyl-Alkohol eine Reihe von Substitutions-Producten mit Brom und mit Jod hervorgebracht, von denen hier die

*Monojodphenylsäure* =  $C^{12}H^{10}JO^2$  in so fern erwähnt zu werden verdient, als sie, wie Körner (Compt. rend. LXIII, 564) in einem Nachtrage zu der ersten Abhandlung weiter nachweist, in selbst 3 Modificationen auftreten kann, wovon die eine beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat gleichzeitig

*Brenzcatechin* (Brenzcatechusäure, Brenzmoringersäure, Oxypheensäure — Jahresb. für 1854 S. 23) =  $C^{12}H^{12}O^4$  oder  $C^{12}H^{10}O^2 + 2H$  und

*Hydrochinon* =  $C^{12}H^{12}O^4$  (Jahresb. für 1864 S. 46) hervorbringt, während eine andere Modification davon, welche Körner *Parajodphenylsäure* nennt, beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat das damit isomerische oder polymerische

*Resorcin* =  $C^{12}H^{12}O^4$  erzeugt, eine Zuckerart, welche Hlasiwetz entdeckt und beschrieben hat. (S. S. 97 dieses Berichts.)

Lesimple (Annal. der Chemie und Pharmacie CXXXVIII, 375) hat ferner den diesem Phenyl-Alkohol angehörigen

*Phenyläther* (Phenyloxyd) =  $C^{12}H^{10}O$  oder  $C^{24}H^{20}O^2$  direct aus dem Phenyl-Alkohol auf die Weise dargestellt, dass er daraus mit Phosphorsäure zuerst das phosphorsaure Phenyloxyd =  $(C^{12}H^{10}O)^3 + \ddot{P}$  bereitete und aus diesem dann die Phosphorsäure mit Kalk wegnahm.

Dieser Aether bildet kleine farblose Krystallblätter, die bei + 80° schmelzen und erst bei + 51° wieder erstarren.

Der Körper, welchen Limpricht und List durch trockne Destillation von benzösaurem Kupferoxyd erhalten haben, erscheint Lesimple problematisch, da ihm Limpricht selbst später eine andere Formel gegeben hat.

10. *Allyl-Alkohol* =  $C^6H^{12}O^2$ . Die von Wertheim (Jahresb. für 1844 S. 28) angegebene Bereitung des

*Allyloxyds* =  $C^6H^{10}O$  (von dem sich nach demselben auch eine kleine Menge schon fertig gebildet im Knoblauchöl vorfinden sollte) aus Schwefelallyl =  $C^6H^{10}S$  und salpetersaurem Silberoxyd ist von Ludwig (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 356) einer experimentellen Prüfung unterzogen worden, und hat sie sich dabei als ein Irrthum herausgestellt.

Ludwig bereitete zuerst aus Allyljodür =  $C^6H^{10}J$  (Jahresb. für 1858 S. 188) und Schwefelkalium das Allylsulfid =  $C^6H^{10}S$ , und als er dann dieses ölförmige Liquidum (bekanntlich das Knoblauchöl) in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd brachte

entstand sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag, dem nur sehr wenige braune Flocken beigemischt waren. Der krystallinische Niederschlag entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel  $C_6H_{10}S + AgN$  und ist also nur eine directe Verbindung von 1 Atom Allylsulfid mit 1 Atom salpetersaurem Silberoxyd. Wurde dann diese Verbindung mit Ammoniakliquor behandelt, so wirkte derselbe auf das salpetersaure Silberoxyd in derselben Art, wie im freien Zustande ein, unter Abscheidung eines ölartigen Körpers, der nur Allylsulfid, aber nicht, wie Wertheim angegeben hat, Allyloxyd war, und zeigt Ludwig dann noch, worin Wertheim's Irrthum begründet gewesen ist.

Eine künstliche Darstellung des Allyloxyds ist demnach noch unbekannt und muss sie, wenn man diesen Körper haben wollte, erst noch aufgesucht werden.

*Allyljodür* =  $C_6H_{10}J$ . Dieser Körper, welcher bekanntlich zur Bereitung des flüchtigen Senföls aus Glycerin mit Phosphorjodür (Jahresb. für 1858 S. 188) hergestellt wird, ist von Erlenmeyer (Annal. der Chemie und Pharmac. CXXXIX, 211) auch dadurch aus dem Glycerin erhalten worden, dass er in der Absicht, den genetischen Zusammenhang zwischen Glycerin =  $C_6H_{16}O_6$ , Propyl-Glycol =  $C_6H_{16}O_4$  und Propyl-Alkohol =  $C_6H_{16}O_2$  noch klarer wie bisher nachzuweisen, 1 Atom Glycerin mit wenig mehr als 2 Atomen Jodwasserstoff 5 Stunden lang in einer verschlossenen Röhre auf  $+145^\circ$  erhitzte und die dabei entstandene schwach gelbliche Flüssigkeit, worin sich kein Jod, aber eine schwarze Masse ausgeschieden hatte, nach Entfernung derselben der Destillation unterwarf, wobei das Allyljodür reichlich überging. Ob diese Darstellung des Allyljodürs nun practischer ist, als die mit Phosphorjodür müssen weitere Prüfungen ausweisen. Hier erinnere ich daran, dass Berthelot (Jahresb. für 1855 S. 136) durch eine ähnliche Behandlung des Glycerins mit Jodwasserstoff ein *Jodhydrin* =  $C_{12}H_{22}JO_6$  erhalten hat, in Gestalt dessen nach ihm das Jod im Leberthran vorzukommen scheint.

Die Verfolgung dieses Resultats und die zur Erreichung der Absicht noch weiter angestellten Versuche und wissenschaftlichen Beurtheilungen der Resultate müssen in der Abhandlung nachgelesen werden.

In Betreff des sehr wahrscheinlich diesem Alkohol angehörigen Aldehyds, des sogenannten

*Acroleins* =  $C_6H_8O_2$  glaubt Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 444) dem Weil. Hofr. und Prof. Buchner die Ehre der Entdeckung dieses Körpers noch einmal vindiciren zu sollen, indem dieser denselben schon 1825 in seinem „Repert. f. d. Pharmac. XXII, 411“ unter dem Namen *Pyrofettäther* oder *Pimekin* beschrieben hätte, während man diese Entdeckung noch fortwährend bald Brandes bald Redtenbacher zuschriebe, welche doch, wie er schon 1847 in seinem „Handwörterbuche der Chemie II, 361“ nachgewiesen habe, der Erstere um 10 Jahre, und der Letztere noch später darüber nur weiter gearbeitet hätten.

11. *Camphyl-Alkohol* =  $C^{20}H^{36}O^2$ . Mit dem Aldehyd dieses einatomigen Alkohols oder dem wohl bekannten

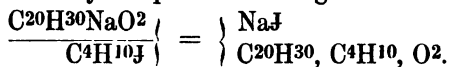
*Campher* =  $C^{20}H^{32}O^2$  hat Baubigny (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 408) verschiedene Versuche ausgeführt und deren Resultate mitgetheilt:

Löst man etwa 150 Grammen Campher in  $\frac{1}{2}$  Liter eines gegen Natrium sich indifferent verhaltenden Kohlenwasserstoffs, am besten Toluol, auf und bringt man dann 15 bis 17 Grammen Natrium hinein, so erfolgt kalt noch keine Reaction, aber bei  $+ 90^\circ$  eine so stürmische Entwicklung von Wasserstoffgas, dass man einen grossen Kolben anwenden und das Natrium portionsweise eintragen muss. Beim Erkalten scheidet sich dann ein krystallisirter Körper ab, der sich so leicht durch Wasser und daher auch schon an der Luft wieder in Campher zurück verwandelt, dass er für eine Analyse nicht richtig hergestellt werden konnte, von dem aber Baubigny annimmt, dass er =  $C^{20}H^{30}NaO^2$ , also Campher sei, worin 1H gegen 1Na ausgewechselt worden ist.

Als er dann die direct hergestellte Lösung desselben in dem Toluol mit Jodäthyl versetzte und die Mischung auf  $+ 60$  bis  $70^\circ$  erwärmte, so schied sich Jodnatrium ab und die Flüssigkeit gab dann beim Abdestilliren des Toluols ein Gemisch von nicht verwandeltem Campher (der nämlich zur völligen Verwandlung 23 Grammen Natrium gebraucht haben würde) und von

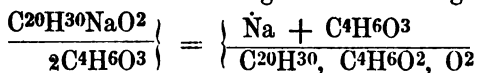
*Aethyl-Campher* =  $C^{20}H^{30}$ ,  $C^4H^{10}$ ,  $O^2$ , also Campher, worin 1H gegen 1 Atom Aethyl =  $C^4H^{10}$  ausgewechselt worden war.

Der durch Abtropfen, Auspressen, Abkühlen, Befreien von dabei auskrystallisirtem Campher und wiederholte fractionirte Destillation rein dargestellte Aethyl-Campher ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die sich nicht in Wasser, aber in Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigsäure etc. auflöst. Er riecht und schmeckt dem Campher ähnlich, siedet und destillirt ohne Zersetzung bei  $+ 226$ — $231^\circ$ , hat 0,946 specif. Gewicht bei  $+ 22^\circ$ , und dreht die Polarisations-Ebene des Lichts stärker nach Rechts als Campher. War die Natriumverbindung nun =  $C^{20}H^{30}NaO^2$ , so entsteht der Aethylcampher nach folgender Gleichung



Mit Acetylchlorür =  $C^4H^6Cl$  und Acetyl bromür =  $C^4H^6Br$  konnte aus dem Natriumcampher in ähnlicher Weise ein

*Acetyl-Campher* =  $C^{20}H^{30}$ ,  $C^4H^6O^2$ ,  $O^2$  nicht hervorgebracht werden, aber dagegen mit wasserfreier Essigsäure, welche ziemlich heftig schon in der Kälte nach folgender Gleichung



auf den Campher reagirt. Die Trennung von unverändertem Campher und die Reinigung geschieht wie beim Aethylcampher.

Der Acetyl-Campher ist ebenfalls eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether,

riecht schwach nach Campher, schmeckt brennend, siedet und destillirt unverändert bei + 227 bis 230°, hat 0,986 specif. Gewicht bei + 20°, und dreht die Polarisations - Ebene des Lichts nur schwach nach Rechts.

## 6. Olea volatilia. Flüchtige Oele.

### a. Olea aetherea. Aetherische Oele.

*Ausbeute an ätherischen Oelen aus Vegetabilien.* Eine sehr werthvolle und sichere Annahmen gewährende Mittheilung darüber hat Zeise (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 65) gemacht, indem derselbe schon seit vielen Jahren die Darstellung zahlreicher Oele im Grossen betreibt und nur angibt, was er selbst bekommen hat, und zwar mit einer Sorgfalt und Rechtlichkeit, dass man sich auf die von ihm gelieferten Oele wohl sicher verlassen kann, wie denn auch die Redaction jener Zeitschrift in einer Nachbemerkung den von ihm erhaltenen Oelen nach einer damit vorgenommenen Untersuchung eine ganz vorzügliche Qualität zuerkennt.

Zeise bemerkt zunächst sehr richtig dass, wie wir auch schon lange wissen, die Vegetabilien je nach den ungleichen cosmischen und terrestrischen Verhältnissen, unter welchen die Vegetation stattfand, je nach der Stufe ihrer natürlichen Entwicklung, je nach der Dauer der Aufbewahrung nach dem Einsammeln etc., allerdings wohl in ihrem Gehalt an ätherischen Oelen grosse Differenzen herausstellen könnten, indem z. B. die in heissen und trocknen Jahren gewachsenen Pflanzen immer öreicher seyen, als welche in kalten und nassen Jahren gewachsen wären, indem ferner alte Cubeben stets weniger Oel lieferten als frische etc., dass jene beobachteten Differenzen in der Ausbeute theilweise aber auch in der ungleich zweckmässigen Bereitungsweise der Oele gesucht werden müsse. (Soviel mir bekannt, bereitet Zeise die Oele durch Dampfdestillation; er hat jedoch nichts darüber bemerkt, und wäre es daher sehr wünschenswerth, wenn er uns das Verfahren, welches von ihm nach vieljährigen Erfahrungen als bestes erkannt worden und angewandt wird, einmal in allen Einzelheiten vorlegen würde, in so fern es sich hier nicht bloss darum handelt, viel Oel, sondern dasselbe auch möglichst unverändert zu erhalten).

Aber auch mit Rücksicht auf alle diese Veranlassungen wird es darum doch noch nicht erklärlich, wie einige Oele im Handel so unverhältnissmässig billiger vorkommen, als dieser die Materialien dazu darbietet, so dass Zeise die Darstellung derselben wohl einmal angefangen, aber auch wieder aufgegeben hat, weil er dabei einen zu grossen Schaden machte, wie namentlich bei dem Oleum Cinnamomi, Cardamomi und Sassafras. So z. B. kostet 1 Pfund Cardamomenöl im Handel 50 Rthlr., während Zeise dasselbe aus den käuflichen Cardamomen nie unter 90 bis 96 Rthlr. herzustellen im Stande war; ferner kostet 1 Pfund des aus Nordamerika in unseren Handel kommenden Sassafrasöls 1 $\frac{1}{3}$  Rthlr., aber Zeise konnte

dasselbe aus dem von dort in unseren Handel gebrachten Sassafrasholz nicht unter 5 $\frac{1}{3}$  Rthlr. herstellen. Damit will Zeise nun zwar nicht ausgesprochen haben, dass diese Oele des Handels unecht oder verfälscht seyen, sondern er sucht die Ursache des niedrigeren Preises vielmehr darin, dass dieselben in der Heimath der betreffenden Pflanzen bereitet worden wären, wo die Materialien für die Oele billiger zu stehen kämen, und was seine Vermuthung wegen des Zimmetöls anbetrifft, so habe ich sie schon bei „Cinnamomum zeilanicum“ S. 58 vorgelegt, weil sie auch den ceylonischen Zimmet als solchen betrifft.

Zeise hat die erhaltenen Mengen der ätherischen Oele durchweg für 100 Pfund der Materialien angegeben, ich habe sie wegen einer einfacheren Uebersicht und des bequemerem Gebrauchs auf Procente von demselben berechnet und diese in der folgenden Tabelle den vorangetzten Materialien hinzugefügt.

Materialien :	Oelprocente :
Herba Absinthii rec.	0,12
Semen Amomi	2,6 — 3,0
Amygdal. amar.	0,72 — 0,84
Semen Anisi vulg.	2,0
Semen Anisi stellati	4,3 — 4,9
Cardamom. min.	2,18
Semen Carvi	3,54 — 4,48
Caryophyll. de Bourbon	18,0
de Zanzibar	16 — 16,5
Cortex Cascarillae	0,6 — 0,84
Flor. Chammom. rom. sicc.	0,39
Flor. Chammom. vulg. sicc.	0,06 — 0,186
Lignum Pini Cedri	1,18 — 2,12
Cinnam. acut. ceylon.	0,42 — 1,69
javan.	1,19
Balsam. Copaivae	58 — 67
Cubebae	6,5 — 12,5
Lign. Cupressi thyoides	3,36
Sem. Foenicul. vulg.	3,5 — 3,75
Bacc. Juniperi	0,72 — 0,84
Bacc. Lauri	0,69 — 0,78
Macis	7,0
Nuc. Moschatae	3,54
Herb. Menth. pip. sicc.	0,69
Nuc. Amygdal. persic.	0,84 — 0,96
Piper nigrum de Batav.	2,34
de Singapour	2,22
Herba Sabinæ sicc.	2,75
Lign. Santali alb.	1,25 — 2,75
Lign. Sassafras	0,72
Sem. Sinap. nigr. Holl.	0,42 — 0,66
Italic.	0,42 — 0,66
Radix Zingiberis	1,08.

Selbstverständlich liefern die Materialien um so viel mehr Oel als das damit überdestillirende Wasser weniger davon auflösen kann.

*Prüfung ätherischer Oele auf Alkohol.* Hierzu hat Puscher (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 219) das *Anilinroth* (Fuchsin) empfohlen, indem sich dasselbe gar nicht in ätherischen Oelen, aber so leicht in Alkohol löst, dass man damit eine Verfälschung noch erkennen kann, selbst wenn der Gehalt an Alkohol nur 1 Procent beträgt. Bei dieser Gelegenheit bemerke ich, dass das

*Anilinroth* (Fuchsin) nicht, wie im Jahresberichte für 1863, S. 138, mit einem! berichtet steht, *farblose* Krystallblätter bildet, sondern dass es nach dem Trocknen grüne, metallisch glänzende, nicht krystallinische Schüppchen darstellt, die sich jedoch mit rother Farbe wenig in Wasser und leicht in Alkohol lösen.

*Oleum Amygdalarum aethereum.* Wird das *Bittermandelöl* =  $C_{14}H_{12}O_2$  mit allmählig hinzugefügten kleinen Mengen von wasserfreier Phosphorsäure so behandelt, dass keine Erhitzung dabei stattfindet und nur bis daraus ein breiförmiger Syrup entstanden ist, der eine gelbbraunliche Farbe hat, so ist, wie Hlasiwetz & Grabowsky (Zeitschrift f. Chemie 2 Ser. II, 390) gezeigt haben, zwar noch etwas unverändertes Bittermandelöl vorhanden, was man dann abdunsten oder abdestilliren kann, aber ein gewisser grösserer Theil des Oels hat sich in ein sprödes, geruchloses und dem Colophonium ähnliches Harz verwandelt. Durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen mit Wasser kann es dann rein erhalten werden, und eigenthümlich ist es dabei, dass das Wasser die Alkohollösung nur milchig trübe macht, dass aber ein wenig Salzsäure die sofortige Abscheidung des Harzes bewirkt.

Dieses Harz löst sich nur theilweise in Aether, und die Lösung in Alkohol wird nicht durch Bleizucker gefällt.

Dasselbe soll ferner die Zusammensetzung des Alphaharzes der Benzoe (=  $C_{120}H_{132}O_{24}$  — Jahresb. für 1865 S. 26) haben und daher seine Eigenschaft erklärlich finden lassen, dass es bei einer trocknen Destillation viel Benzoesäure, dickes brenzliches Oel etc. und beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat ausser Benzoesäure auch Paraoxybenzoesäure liefert.

Setzt man zu viel wasserfreie Phosphorsäure oder diese zu rasch hinter einander und schliesslich in zu grosser Menge zu dem Bittermandelöl, und sorgt man dabei nicht für gute Abkühlung desselben, so erfolgt zwar dieselbe Verwandlung in jenes Harz, aber auch die Bildung von directen und indirecten, namentlich stark gefärbten anderen Producten.

*Oleum Anisi.* Aus einer auf Versuche gegründeten Mittheilung von Boutterreau (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. II, 559) erfahren wir, dass das bekannte krystallinische Erstarren des Anisöls in niederen Temperaturen kein Beweis für seine Echtheit ist; indem sich dieses Oel nach allen Verhältnissen in 96procentigen Alkohol auflöst und solche Mischungen in gewissen Verhältnissen



beim Abkühlen eben so krystallisiren, wie das echte Oel, und dass also ein Gehalt an Alkohol darin vorkommen kann, dessen Gegenwart nur nach anderen bekannten Prüfungen darin aufzufinden sein würde.

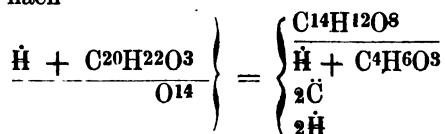
*Oleum Caryophyllorum.* Wird die in dem *Nelkenöl* vorkommende Nelkensäure (Jahresb. für 1863 S. 176) oder die

*Eugensäure* =  $\text{H} + \text{C}^{20}\text{H}^{22}\text{O}^3$  in ähnlicher Weise, wie im Vorhergehenden das Bittermandelöl, mit wasserfreier Phosphorsäure behandelt, bis daraus eine röthliche terpenthinähnliche Masse entstanden ist, so hat sich daraus nach Hlasiwetz & Grabowsky (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 391) ebenfalls ein eigenthümliches Harz erzeugt, welches anfangs weich und klebend ist, dann aber hart und spröde wird, geruchlos ist, aber gewürzhaft bitterlich schmeckt, und dessen Lösung in Alkohol einen prächtig veilchenblauen Dichroismus zeigt. Das Weitere muss darüber in der Abhandlung nachgelesen werden.

Durch die wasserfreie Phosphorsäure werden in analoger Weise und noch mehrere andere Oele, namentlich

*Oleum Cassiae*, *Oleum Rutae*, *Oleum Anisi* etc., vielleicht alle ätherische Oele in Harzkörper verwandelt.

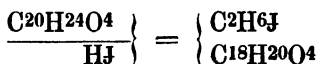
Hlasiwetz & Grabowsky (am angef. O. S. 393) haben ferner gezeigt, dass sich die Eugensäure mit 14 Atomen Sauerstoff ganz einfach nach



in *Protocatechusäure*, *Essigsäure*, Kohlensäure und Wasser verwandelt, wenn man 3 Theile Kalihydrat in wenig Wasser löst, der Lösung 1 Theil eugensaures Kali zusetzt, die Mischung zur Trockne verdunstet, den Rückstand zum Schmelzen erhitzt und unter stetem Rühren darin erhält, bis die Masse nicht mehr stark aufschäumt, welche dann jene Säuren mit Kali verbunden enthält.

Diesem nach verhält sich die Eugensäure ganz analog der Ferulasäure (Vgl. S. 95 dieses Berichts) nur mit dem Unterschiede, dass bei dieser kein Wasser auftritt, und sind daher H. & G. der Ansicht, dass die Ferulasäure ganz in derselben Beziehung zur Essigsäure stehe, wie die Oxalsäure zur Essigsäure.

Erlenmeyer (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 430) hat ferner gefunden, dass wenn man die Eugensäure mit Jodwasserstoff vermischt und destillirt, sich unter Abdestillation von *Methyljodür* eine rothe Harzmasse =  $\text{C}^{18}\text{H}^{20}\text{O}^4$  erzeugt, entstanden nach folgender Gleichung:



Das rothe Harz löst sich in Kalilauge mit grüner Farbe auf, welche dann aber bald in Braun übergeht.

*Anisöl* =  $C^{20}H^{24}O^4$  gab mit HJ auch Methyljodür aber daneben einen dem Saliretin ähnlichen Körper =  $C^{18}H^{20}O^2$ .

*Oleum Menthae piperitae*. Ueber die Quantität und den Preis des Pfeffermünzöls, welches die grossartigen Pflanzungen der Pfeffermünze im nordamerikanischen Staate Michigan während der 4 Kriegerjahre 1861 bis 1864 geliefert haben, gibt Stearns (Americ. Journ. of Pharm. XXXVIII, 68 und Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 122) statistische Nachrichten, zufolge welcher von dem Pfeffermünzöl gewonnen wurden:

1861 . . .	15000 Pfund.
1862 . . .	18000 „
1863 . . .	24000 „
1864 . . .	11000 „

und war der durchschnittliche Preis in diesen vier Jahren für ein Pfund Pfeffermünzöl

1861 . . .	2,25 Dollar.
1862 . . .	2,75 „
1863 . . .	3,00 „
1864 . . .	5,00 „

War das Oel nun ein echtes und nicht, wie es oft in unseren Handel kommt, ein mit Terpenthinöl versetztes, so würde der Preis ein sehr mässiger zu nennen sein.

*Oleum Rosarum*. Die im Jahresberichte für 1864 S. 230, angeführte Prüfung des *Rosenöls* mit Schwefelsäure etc. auf beigemischte andere Oele ist von Redwood (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 499) einer experimentellen Nachprüfung unterzogen worden, mit Resultaten, in Folge welcher er sie für unzuverlässig erklärt.

Zu diesen Nachprüfungen verwandte Redwood 1) 4 Rosenölproben, welche er von Hanbury als völlig echt bekommen hatte, und wovon eine von Whipple durch Rectification von Rosenwasser erzielt worden war; 2) 1 Probe Rosenöl des englischen Handels; 3) 2 Proben von dem Oel, welches Hanbury (Jahresb. für 1859 S. 171) unter dem Namen *Roshé-Oil* und *Idris Yaghi* (als von Andropogon-Arten in Indien gewonnen) beschrieben hat; 4) Wahres *Geraniumöl* von *Geranium roseum* und 5) Wallrath.

Die beiden Proben des *Roshé-Oil* verhielten sich bei der Prüfung ganz so, wie Hager für das wahre Geraniumöl angibt. Das wahre *Geraniumöl* verhielt sich dagegen wie das echte türkische Rosenöl, indem es mit der Schwefelsäure eine klare braune Lösung bildete ohne, wie es mit dem Roshé-oil der Fall ist, einen dunklen harzigen Niederschlag dabei abzuscheiden (es will demnach scheinen, wie wenn Hager anstatt wahres Geraniumöl das Roshé-oil in Händen gehabt haben könnte, indem bekanntlich dieses für jenes allgemein in den Handel kommt). Der *Wallrath* verhielt sich gegen Schwefelsäure so, wie Hager gefunden hat. Von den 4 echten Rosenölproben zeigten sich 2, eine englische und eine französische, bei der Prüfung mit Schwefelsäure als echt, indem sie mit

derselben eine braune, klare und auch nach dem Erhitzen klar bleibende Lösung gaben, während die beiden anderen Proben bei der Lösung in Schwefelsäure einen flockigen Rückstand zurückliessen, der dem von Wallrath sehr ähnlich war. Das *Rosenöl* des englischen Handels, welches doch wohl schwerlich völlig echt seyn durfte, verhielt sich endlich ganz so, wie echtes *Rosenöl*.

Redwood ist daher der Ansicht, dass Hager's Prüfung keine Sicherheit gewähre, und dass, da eine unsichere Prüfung schlechter als gar keine wäre, Apotheker zu warnen seyen, nach derselben die Echtheit des *Rosenöls* zu beurtheilen. Derselbe bemerkt ferner, wie er häufig Gelegenheit gehabt habe, ätherische Oele nach den dazu angegebenen Prüfungen zu untersuchen, diese aber alle als ungenügend befunden habe, und dass die Nachweisung der Echtheit aus dem Grunde um so schwieriger werde, als selbst echte ätherische Oele in Folge der Einflüsse, welche ungleiche terrestrische und cosmische Verhältnisse auf die Pflanzen ausüben, so wie der Bereitungsweise und der Veränderungen, die sie beim Aufbewahren erführen, eine mehr oder weniger verschiedene Beschaffenheit besitzen könnten. So enthält das englische *Rosenöl* viel festes Stearopten, weshalb es einen hohen Schmelzpunkt besitzt und mit Schwefelsäure so reagirt, wie wenn es mit Wallrath verfälscht wäre. Das französische Oel enthält davon weniger und das türkische noch weniger. So besitzt das Nelkenöl eine ungleiche Mischung, je nachdem man davon die davon übergelassenen Portionen fractionirt oder mit einander vermischt (Jahresbericht für 1851 S. 142) etc.

Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 322) wünscht jedoch eine mehrseitigere Nachprüfung, da ihm seine Prüfung von anderer Seite als eine vorzügliche bezeichnet worden sey.

Waring (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 501) gibt an, dass man in Indien das *Rosenöl* mit dem Oel aus *Lignum santalinum citrinum* verfälsche.

#### b. *Olea empyreumatica*. Brenzliche Oele.

*Benzinum*. Von einem *Benzin* für die S. 258 angeführte Ausmittlung und Bestimmung organischer Basen verlangt Dragen-dorff (Pharmac. Zeitschrift für Russland V, 80) die folgende Beschaffenheit: Dasselbe muss aus Steinkohlentheer bereitet worden seyn, bei  $+ 81^{\circ}$  sieden und destilliren, einige Grade unter  $0^{\circ}$  gefrieren, durchaus nicht den penetranten Geruch des aus Erdölen gewonnenen und gewöhnlich im Handel vorkommenden *Benzin's* besitzen, beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand geben, und endlich eine bedeutende Menge von Asphalt auflösen (vergl. auch Jahresb. für 1864 S. 233).

Dass das *Benzin* den Process der Weingährung verhindern kann, ist bereits schon S. 322 angeführt worden.

*Rhigolene* nennt Bigelow (Pharmaceut. Journ. and Transact. 2 Ser. VII, 614) den flüchtigsten Theil von dem *Petroleumäther*

oder der *Naphta* aus amerikanischem Erdöl (Jahresber. für 1863 S. 69 und für 1864 S. 121), welcher schon bei 70° F. (21—22° C.) siedet und 0,625 specifisches Gewicht besitzt, und als ein ausgezeichnetes Anästheticum zum äusseren Gebrauch empfiehlt. Dieser so flüchtige Theil besteht aus einem oder mehreren sauerstofffreien Kohlenwasserstoffen, und nach dem, was ich im Jahresberichte für 1863 S. 70—71, darüber angeführt habe, dürfte er vorzugsweise den

*Butylwasserstoff* =  $C^8H^{20}$  betreffen, mit geringen Mengen von dem schon früher als Anästheticum empfohlenen

*Amylwasserstoff* =  $C^{10}H^{24}$ , worüber schon im Jahresberichte für 1857 S. 176 das Weitere abgehandelt worden ist.

Sehr nahe daran grenzen die Körper, welche ebenfalls aus dem amerikanischen Erdöl gewonnen und unter dem Namen

Petroleumäther, Kerosene, Benzolene,  
Chimogene, Kerosolene, Gasolene,

als Heilmittel angekündigt, aber von verschiedenen Fabrikanten nicht immer völlig gleich beschaffen geliefert werden, und welche einen Siedepunkt bis zu + 90° F. und ein specif. Gewicht bis zu 0,633 haben können.

Alle diese Körper sind höchst flüchtig und mit grosser Tension ausgestattet, in Folge welcher sie an den Flächen und Stellen, von denen sie abdunsten, eine bedeutende Abkühlung und durch diese wiederum eine temporäre Gefühllosigkeit und Schmerzstillung hervorbringen, zu welchem Endzweck sie als Heilmittel auch in Gebrauch gekommen sind, z. B. bei rheumatischen Schmerzen, beim Ausziehen von Zähnen, bei Operationen etc.

Nach Bigelow übertrifft nun die von ihm Rhigolene genannte Flüssigkeit nicht allein alle diese Körper, sondern auch den Schwefeläther etc.

*Kreosotum.* Im vorigen Jahresberichte, S. 186 bis 188, wurden die Resultate einer vergleichenden Untersuchung des *Kreosots* aus Buchentheer und aus Steinkohlentheer von Hofmann mit dem Resultat vorgelegt, dass beide Kreosotarten, abgesehen von fremden beigemischten Stoffen, völlig identisch seyn und nichts anderes als den „Phenyl-Alkohol“ betreffen sollten, jedoch mit einigen Bedenken über die Richtigkeit dieses Resultats, welche ich zum Schluss an diese Identitäts-Erklärung knüpfte. Seitdem hat sich derselben durch die S. 333 bei dem Phenyl-Alkohol gemachte Mittheilung, in Folge welcher derselbe seine Krystallisirbarkeit nur durch darin absichtlich aufgelöstes Naphtalin besitzen soll, schon ein weiterer Einspruch in die Richtigkeit jener Erklärung hinzugesellt, der sich von selbst dagegen klar macht.

Daran schliesst sich ferner eine vorauszusehen gewesene Reclamation, welche v. Görup-Besanez im „Journ. für pract. Chemie. XCVII, 63“ zu Gunsten seiner früheren Resultate erhebt, zwar nicht mit neuen Thatsachen begründet, aber auf seine früheren gründlichen Erforschungen einer wirklich nach Reichenbach's Vorschrift aus Buchentheer bereiteten und daher authentischen

Probe von Kreosot (Jahresber. für 1853 S. 141) und auf die eben so aufklärenden als bestätigenden Resultate einer Untersuchung des wahren Kreosots von Hlasiwetz (welche Hofmann nicht gekannt zu haben scheint, weil er sie nicht erwähnt) in der Art gestützt, dass wir das eigentliche Reichenbach'sche Kreosot und den Phenyl-Alkohol (Carbolsäure) offenbar noch nicht als identische Körper betrachten und den letzteren ohne Weiteres für das erstere dispensiren dürfen.

Wie schon Ref., so fordert auch v. Gorup-Besanez, dass sich Hofmann eine bessere und völlig unzweifelhafte Garantie für sein Untersuchungsmaterial hätte verschaffen sollen, mit dem Hinzufügen, dass Hofmann, wenn er dieses gethan hätte, die Ueberzeugung gewonnen haben würde, dass seine Lieferanten beim besten Willen nicht im Stande gewesen wären, ihm wahres Kreosot zu bieten, weil dasselbe schon zur Zeit seiner Untersuchung (1853) aus dem Handel gänzlich verschwunden gewesen wäre, d. h. aus Buchentheer nicht mehr bereitet worden sey (vergl. Jahresber. für 1862 S. 195).

In Folge dieser letzteren Angabe hatte dann Fresenius an v. Gorup-Besanez (Zeitschrift für Chemie 2 Ser. II, 609) die Mittheilung gemacht, dass der „Verein für chemische Industrie in Mainz“ schon seit mehreren Jahren das Kreosot wieder aus Buchenholztheer fabricire und zu grossen Mengen in den Handel bringe. Mit einer dann durch Fresenius aus dieser authentischen Quelle erhaltenen Portion Kreosot hat v. Gorup-Besanez nun eine neue Untersuchung begonnen, um dadurch mit Thatsachen über diesen streitigen Gegenstand entscheiden zu können, und aus den bereits darüber gemachten Angaben hebe ich Folgendes mit dem Bemerkten hervor, dass v. Gorup-Besanez dieses neu erhaltene Präparat *rheinisches* und das früher angewandte (Reichenbach'sche) *böhmisches* und *mährisches* Kreosot nennt.

Das rheinische Kreosot, sagt er, ist eben so wenig Phenyl-Alkohol, wie das böhmische und mährische, aber es ist auch mit dem letzteren nicht völlig identisch, in wie naher Beziehung es dazu auch stehe. Identisch ist es wahrscheinlich mit dem von Völckel (Jahresb. für 1863 S. 141) untersuchten, indem es damit im specifischen Gewicht (= 1,076), Siedepunkt (+ 195—208°) und in der Zusammensetzung (=  $C^{24}H^{26}O^4$ ) übereinstimmt. Es verhält sich ferner gegen Eisenchlorid und Essigsäure eben so, wie das böhmische, auch ist es davon im Geruch nicht zu unterscheiden, während der Phenyl-Alkohol einen wesentlich verschiedenen Geruch besitzt.

Wird das rheinische Kreosot mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, so treten dieselben Erscheinungen auf und am Ende scheiden sich dieselben glänzenden goldgelben Schuppen ab, wie früher bei dem böhmischen Kreosot. Die Schuppen hatte v. Gorup-Besanez *Hexachlorzylon* genannt und nach der Formel  $C^{26}H^{12}Cl^{16}O^6$  zusammengesetzt gefunden, entstanden also aus dem Kreosot, nach v. Gorup-Besanez's früherer Berechnung =

$C^{26}H^{32}O^4$ , durch gleichzeitige Auswechselung von Wasserstoff gegen Chlor und Sauerstoff. Die Formel  $C^{26}H^{12}Cl^{16}O^6$  hatte darauf Gerhardt in seinem Lehrbuche der organischen Chemie zu  $C^{16}H^8Cl^4O^4$  umrechnen zu müssen geglaubt, aber da die damals bei der Analyse gefundenen Zahlen mit dieser Formel nicht in Uebereinstimmung zu bringen sind, so richtete v. Gorup-Besanez jetzt seine Aufmerksamkeit auf die nun aus dem rheinischen Kreosot erhaltenen goldgelben Schuppen, und da fand er, dass diese noch ein Gemenge von 2 Producten waren, die man durch Chloroform trennen kann, weil sich die eine darin löst und die andere nicht. Eine weitere Untersuchung und Analyse derselben ergab dann, dass das in Chloroform unlösliche Product die grösste Menge davon ausmacht und nach der Formel  $C^{14}H^4Cl^4O^4$ , das andere in Chloroform lösliche Product aber nach der Formel  $C^{16}H^8Cl^4O^4$  zusammengesetzt ist, welche letztere also mit der von Gerhardt berechneten Formel übereinstimmt.

Daraus folgt nun, dass diese beiden Producte homologe Körper sind und zwar um  $C^2H^4$ , welche das letztere mehr einschliesst, und daher ist nun v. Gorup-Besanez zu der Annahme geneigt, dass auch das zu ihrer Herstellung verwandte rheinische Kreosot ebenfalls eine Mischung von 2 entsprechenden homologen Körpern seyn werde, zusammengesetzt nach den Formeln  $C^{14}H^{16}O^4$  und  $C^{16}H^{20}O^4$ , mit denen sich dann die Bildung jener chlorhaltigen Producte leicht in folgender Weise erklären lasse:

$$\frac{C^{14}H^{16}O^4}{10Cl} = \left\{ \frac{6HCl}{C^{14}H^4Cl^4O^4} \right. \quad \left| \quad \frac{C^{16}H^{20}O^4}{10Cl} \right\} = \left\{ \frac{6HCl}{C^{16}H^8Cl^4O^4} \right.$$

Von jenen beiden Verbindungen würde dann die =  $C^{16}H^{20}O^4$  den grösseren Theil des rheinischen Kreosots ausmachen.

Bei einer kritischen Beurtheilung der Resultate, welche Hlasiwetz (Jahresh. für 1858 S. 195) bei einer Untersuchung über die Producte der trocknen Destillation des Guajac's aufgestellt hat, in Folge welcher sich das früher sogenannte Guajacol im Wesentlichen als ein Gemenge von  $C^{14}H^{16}O^4$  und  $C^{16}H^{20}O^4$  herausgestellt hatte, glaubt v. Gorup-Besanez nicht allein, dass diese beiden Körper dieselben seien, wie die in dem rheinischen Kreosot vorläufig angenommenen, sondern auch dass der Körper, welchen Hlasiwetz bei der fractionirten Rectification des Guajacols bekam, nach der Formel  $C^{15}H^{18}O^4$  zusammengesetzt fand und daher als ein Zersetzungsproduct von einem jener beiden Körper durch die Wärme anzusehen geneigt war, wahrscheinlicher ein drittes Homologon von der Formel  $C^{18}H^{24}O^4$  gewesen sein dürfte.

Der Unterschied zwischen dem rheinischen Kreosot und dem Guajacol würde also nur darin bestehen, dass das letztere nicht allein die beiden homologen Körper  $C^{14}H^{16}O^4$  und  $C^{16}H^{20}O^4$  ungefähr zu gleichen Atomen enthalte, sondern ausserdem auch noch einen Gehalt des dritten Homologens =  $C^{18}H^{24}O^4$  besitze, während das erstere rheinische (Kreosot) nur eine Mischung von relativ viel  $C^{14}H^{16}O^4$  und wenig  $C^{16}H^{20}O^4$  sein würde, wiewohl der relative Gehalt derselben darin je nach der Bereitungs- und Reinigungs-

weise offenbar ein constanter nicht würde sein können; und darin dürften dann auch die angedeuteten Abweichungen zwischen dem böhmischen und dem rheinischen Kreosot wohl nur begründet sein.

Ist nun aber auch noch Mehreres nachzutragen, um diese Bedeutung des Kreosots aus Buchentheer völlig ausser Zweifel zu setzen, so sieht man doch schon jetzt klar ein, dass dasselbe der Phenyl-Alkohol =  $C^{12}H^{12}O^2$  weder selbst sein noch auch denselben beigemischt enthalten kann. — Eine weitere Verfolgung dieses Gegenstandes hat v. Gorup-Besanez in Aussicht gestellt.

*Oleum Succini rectificatum.* Mit dem rectificirten Bernsteinöl wird in Nordamerika, wie Ebert (Americ. Journ. of Pharmac. XXXVIII, 146 und Wittstein's Vierteljahresschrift XVI, 58) berichtet, ein arger Betrug getrieben.

Von 5 der von ihm untersuchten Proben, welche er theils aus pharmaceutischen und theils aus grossen Droguerie-Handlungen entnommen hatte, waren zwei nichts anderes als Kerosolen (Jahresb. für 1862 S. 222 und vorhin S. 343), zwei andere nur Terpenthinöl, und die fünfte Probe entweder der Rückstand von Oleum Succini rectificatum, weil er von 16 Unzen desselben bei der Destillation mit Wasser nur 2 Drachmen eines flüchtigen Oels abdestillirt erhalten konnte, oder ein ganz anderes Product. Diese letztere Probe war nämlich dunkel gefärbt, dick, roch theerartig brenzlich etc.

Als Ebert dann selbst aus Bernstein das Oleum Succini crudum und daraus wiederum durch Destillation mit Wasser das Oleum Succini rectificatum bereitete und nun diese echten Proben mit dem Bernsteinöl des Handels verglich, kam er zu dem Resultat, dass im amerikanischen Handel fast gar kein echtes Bernsteinöl vorkomme, sondern entweder Kerosolen oder harzhaltiges Terpenthinöl feil gehalten werde.

Die beiden Proben Kerosolen (welcher Körper auch keine constante Beschaffenheit zu haben scheint) hatten 0,823 und 0,831 specif. Gewicht, fingen die eine bei  $+109^{\circ}$  und die andere bei  $+144^{\circ}$  an zu sieden, worauf bei deren Destillation der Siedepunkt allmählig bis zu  $+182^{\circ}$  hinaufging.

Das Kerosolen ist auch noch daran kenntlich, dass es im Sonnenlichte eine deutliche Opalescenz darbietet, dass es sich nicht in Alkohol löst und sich durch Salpetersäure nicht verharzt. Dagegen löst es, gleichwie auch das echte Bernsteinöl, ganz ruhig Jod auf, während bekanntlich Terpenthinöl dadurch eine heftige und gleichsam explodirende Zersetzung erfährt.

Bei einer weiteren Nachforschung brachte Ebert endlich noch in Erfahrung, dass man für den Handel das Bernsteinöl durch Vermischen von Terpenthinöl mit so viel Oleum Succini crudum herstelle, bis jenes durch dieses die erforderliche Farbe erhalten habe!

*Oleum Lithanthracis.* In dem Steinkohlentheer hat Fritzsche (Journ. für pract. Chemie XCVII, 290) einen neuen festen Kohlenwasserstoff entdeckt und denselben

*Chrysogen* genannt, dessen Zusammensetzung aber noch nicht sicher ermittelt werden konnte, weil er nur in geringer Menge in dem Theil des Theers vorkommt, welchen man schweres Steinkohlöl zu nennen pflegt und sehr schwierig daraus rein herzustellen ist.

Dieses Chrysogen ist besonders dadurch characterisirt, dass es in rhombischen Tafeln oder Blättern krystallisirt, die eine rosenrothe, goldgelbe oder gelbgrüne Farbe haben, je nach ihrer Dicke und Grösse, dass es ausserordentlich grossen Mengen von anderen farblosen Kohlenwasserstoffen eine schöne gelbe Farbe ertheilt, dass es selbst und diese dadurch gefärbten Substanzen im Sonnenlichte sehr rasch gebleicht werden, und dass es sich ungewöhnlich schwer in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzin auflöst. Im Uebrigen kann ich hier nur auf die Abhandlung darüber verweisen.

## 7. Resinae. Harze.

*Resina Jalapae.* Wiewohl das *Jalapenharz* mit dem Harz der Wurzel von *Convolvulus Orizabensis* in der Wirkung ungefähr gleich steht (Jahresb. für 1864 S. 52) und demnach eine Substitution oder Verfälschung des ersteren mit dem letzteren keine erhebliche Bedeutung für die medicinische Anwendung haben würde, so erklärt nun auch Kohlmann (Archiv der Pharmac. CLXXVIII, 67), gleichwie schon Diehl (Jahresb. für 1865 S. 189) eine solche Unterschiebung doch immer, *und gewiss mit vollem Recht*, für einen Betrug, indem in den Preislisten der Droguisten das Loth von dem wahren Jalapenharz zu 24 und von Jalapenstengelharz nur zu 4 Gr. notirt sei.

Kohlmann erklärt ferner die von Bernatzik gegebene Erkennung und Prüfung der beiden Harze allerdings für völlig entscheidend, aber er findet sie für die Praxis zu weitläufig, ein Umstand, der ihm ein einfacheres Verfahren aufsuchen liess, was er auch gefunden zu haben glaubt, und welches auf das sehr ungleiche spec. Gewicht beider fusst, indem er das spec. Gewicht des echten Jalapenharzes = 1,146 und das des Harzes aus *Convolv. Orizabensis* nur = 1,047 fand.

Um dieses specif. Gewicht zu bestimmen, zerbricht man das Harz in kleine, stecknadelkopfgrosse Stückchen, bringt eine gerade Anzahl davon in ein gewöhnliches Mixturglas, übergiesst sie mit Glycerin, setzt nach und nach so viel Wasser zu, bis nach dem Durchschütteln damit in der Ruhe die eine Hälfte der Stückchen nach unten und die andere nach oben drängt. Das so verdünnt erhaltene und von den Harzstückchen befreite Glycerin bringt man darauf in ein 1000 Gran-Glas und bestimmt damit sein specif. Gewicht, welches dann zugleich auch das spec. Gewicht des zur Prüfung vorliegenden Harzes ist.

Auf diese Weise fand Kohlmann das angeführte specif. Gewicht des *echten* (von *Conv. Jalapa*) und des *falschen* (von *Conv. Orizab.*) Harzes.



Ein zur Prüfung vorliegendes Harz hatte 1,136 specif. Gewicht, es war also verfälscht, und die Quantität der Verfälschung findet man dann leicht durch Differenz-Rechnung:

Bezeichnet man das specif. Gewicht des echten Harzes = 1,146 mit  $a$ , und das des falschen = 1,047 mit  $b$ , und die verschiedenen Mengen beider Harze in ihrer Mischung entsprechend mit  $x$  und  $y$ , das specif. Gewicht der Mischung selbst aber mit  $c$ , so verhält sich  $x : y = (c - b) : (a - c)$ , denn

$$\frac{x \times a + y \times b}{x + y} = c, \text{ d. h. } \frac{x}{y} = \frac{c - b}{a - c}.$$

In dem vorliegenden Falle ist  $a = 1,146$  und

$$b = 1,047,$$

und es verhält sich somit in dem zu untersuchenden Gemisch das echte Harz zum falschen Harz, wie das specif. Gewicht des Gemisches weniger 1,047 zu 1,146 weniger dem specif. Gewicht des Gemisches. Für das zu untersuchende Gemisch von 1,136 hat man also:

Echtes Harz zum falschen Harz, oder  $x$  zu  $y =$

$$(1,136 - 1,047) : (1,146 - 1,136) = 89 : 10,$$

und war also das geprüfte Harz ein Gemisch von 89 Proc. echtem und 10 Proc. falschem Harz.

Diese quantitative Bestimmung ist mithin ganz einfach, aber immer wird man sich durch anderweitige Prüfungen doch auch erst noch zu überzeugen haben, ob man es überhaupt nur mit einer solchen Mischung, und nicht mit anderen Harzen ausserdem noch zu thun hat.

Ein mit 30 Procent Aloe verfälschtes *Jalapenharz* ist Daenen (Bullet. de la Soc. de Pharmac. de Bruxell. Janvr. 1866) aus dem Handel zugeführt worden.

Die Verfälschung des Harzes verrieth sich schon durch sein äusseres Ansehen, durch seine braune Farbe, durch einen sehr bitteren Geschmack und durch seine Brüchigkeit. Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösten nur sehr wenig davon auf, dagegen löste es sich vollständig in Alkohol, so wie auch grösstentheils in Wasser, Ammoniakliquor und in einer Lösung von kohlensaurem Natron. Die Lösung in Alkohol wurde durch unterchlorigsaures Natron wohl grau gefällt, aber nicht blau oder grün gefärbt, wie solches der Fall gewesen sein würde, wenn Guajac darin vorhanden war. Salpetersäure färbte die Lösung in Wasser beim Erwärmen schön gelb.

## E. Pharmacie gemischter Arzneikörper.

### 1. Aquae medicatae. Medicinische Wasser.

Zur Erzielung reinerer und deshalb besser haltbarer *destillirter Wasser* von Kamillen, Fenchel, Fliederblumen und ähnlichen

Vegetabilien empfiehlt Feldmann (Archiv der Pharmacie CLXXV, 251) dieselben hinreichend mit Wasser zu benetzen, ehe man sie in die Destillirblase einbringe, weil sich, wenn man sie in dem gewöhnlichen Zustande trocken hineinschütte, dieselbe und auch der Helm darauf mit den Staubwolken fülle, welche von den Vegetabilien durch die Bewegung beim Einschütten davon aufstiegen, und welche darauf beim Destilliren mit den Wasserdämpfen in das condensirte Wasser übergeführt würden.

Dieser leichte Handgriff des Benetzens verdient gewiss alle Beachtung, denn dass der von den Vegetabilien beim Bewegen aufsteigende Staub nicht ganz unerheblich ist, kann man leicht an den Milliarden von Staubkörperchen bemessen, welche man sich erheben sieht, wenn solche Vegetabilien zwischen sich selbst und dem Sonnenlichte gerüttelt werden.

*Aqua florum Aurantii.* Bekanntlich wird das *Orangenblüthwasser* in mehreren Gegenden von Frankreich aus den frischen Blüten des Citrus Bigaradia destillirt und von daher meist in unseren Handel gebracht. Gobley (Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. III, 249) theilt nun mit, dass dieses Wasser schon seit mehreren Jahren im südlichen Frankreich auch auf die unerlaubte Weise fabricirt werde, dass man nicht bloss die Blüten, sondern Blüten und Blätter des Orangenbaums zugleich mit Wasser destillire, oder dass man über die blossen Blätter ein Wasser abziehe, um damit das echte Blütenwasser zu versetzen oder zu verfälschen, und dass diese unzulässige Bereitungsweise so überhand genommen habe, um bereits 1857 von Seiten der Behörden eine Verordnung zu veranlassen, dass solche Präparate für den Handel mit bestimmt die Bedeutung derselben ausweisenden Etiquetten versehen werden sollten, also mit „Eau de fleurs d'Oranger“, „Eau de feuilles d'Oranger“, „Mélange d'eau de fleurs et d'eau de feuilles d'Oranger.“

Offenbar handelt es sich nun darum, diese Wasser sicher von einander zu unterscheiden und unter denselben das unverfälschte herauszufinden. Zu diesem Endzweck hat man schon längst (Jahresb. für 1860 S. 209) eine Mischung von 2 Theil. Salpetersäure, 1 Th. Schwefelsäure und 3 Theil. Wasser vorgeschlagen, um mit 1 Theil dieser Mischung 5 Theile des zu prüfenden Wassers zu versetzen, wodurch sich das echte Blütenwasser sogleich rosenroth färben soll, nicht aber das Blätterwasser. Gobley hat diese Farben-Reaction ganz richtig, aber nicht in allen Fällen befriedigend gefunden:

Vermischt man 5 Theile *Blüthenwasser* mit 2 Theilen von der Säure-Mischung, so ist die rosenrothe Färbung noch um Vieles intensiver, als mit 1 Theil von der Säure-Mischung, und verdunstet man das Blütenwasser bis auf ein geringes Volum, so färbt sich der rückständige Theil davon schon durch einige Tropfen der Säure-Mischung roth, während das *Blätterwasser* unter denselben Umständen eine bräunlich gelbe Färbung erfährt.

Versetzt man ein Gemisch von 10 Theilen *Blüthenwasser* und 90 Theilen *Blätterwasser* mit obigem Säure-Gemisch, so erfolgt ebenfalls eine rosenrothe Färbung (die aber doch wohl verhältnissmässig heller ist?), und nach diesem Versuch ist es klar, dass man mit dem Säure-Gemisch beide Wasser, wenn man sie einzeln vor sich hat, einfach und deutlich unterscheiden kann, nicht aber nachzuweisen im Stande ist, ob das *Blüthenwasser* mit dem *Blätterwasser* versetzt oder verfälscht ist, was aber doch eben so wichtig erscheint, als die Untersuchung beider Wasser für sich, und ist ausserdem dabei auch noch besonders zu beachten, dass Perin-Duval und Icard, wie Gobley hinzufügt, die Erfahrung gemacht haben, dass ein auch sehr gutes *Blüthenwasser* bei jahrelanger Aufbewahrung allmählig die Eigenschaft verliert, durch jenes Säuregemisch rosenroth zu werden.

In Folge dieser Verhältnisse kommt Gobley nun zu dem Schluss, dass, wenn man mit dem Säuregemisch auch Manches erfahren könne, doch Geruch und Geschmack bis auf Weiteres als die besten Mittel für die Beurtheilung des *Orangenblüthenwassers* angesehen werden müssten, insofern das *Blätterwasser* nur einen schwachen aromatischen Geruch und Geschmack besitze, während das *Blüthenwasser* einen kräftigen Wohlgeruch und lieblichen Geschmack habe.

Gobley führt endlich noch die Ansichten von Rabot, Dumas und Icard über die Ursache der rosenrothen Färbung des *Blüthenwassers* durch das Säuregemisch an, die ich hier übergehe, da sie nicht durch Thatfachen begründet vorliegen.

## 2. Chartae medicatae.

*Chartae medicamentosae gradatae* können als eine neue Arzneiform angesehen werden, in welcher nach dem Beispiel von Atropin und Physostigmin (Jahresh. für 1863 S. 56 und für 1865 S. 191) bereits noch mehrere andere Arzneimittel, als Cuprum sulphuricum, Zincum sulphuricum, Cadmium sulphuricum, Kalium jodatum, Argentum nitricum, Morphinum muriaticum, Extractum Belladonnae, Extractum Opii etc., von Seiten der Aerzte, besonders bei Augenübeln, endermatisch angewendet werden, und theilt daher Hager (Pharmaceut. Centralhalle VII, 146) das Verfahren von Leperdriel mit, nach welchem diese Papiere leicht und richtig hergestellt werden können:

Man wählt dazu schwedisches Filtrirpapier oder sonst ein feines weisses Filtrirpapier, und schneidet daraus ein rechteckiges Stück, welches z. B. 10 Centimeter lang und 10 Centimeter breit ist. Wird dieses dann durch feine Quer- und Längs-Striche mit einer Bleifeder oder einer nicht einschneidenden Metallklinge mittelst Druck in 100 gleiche Quadrate eingetheilt, so entspricht jedes derselben 1 Quadratcentimeter, und theilt man wiederum jeden derselben mit einem durch die Mitte geführten Quer- und 4 gleich

weit von einander entfernte Längs-Striche ein, so repräsentirt jeder Quadratcentimeter 10 gleiche länglich-quadratische Felderchen. Dann handelt es sich darum, das Papier mit der von den Arzneimitteln geforderten Menge genau und in der Weise zu imprägniren, dass sowohl alle 100 Quadratcentimeter als auch wiederum alle 10 Felderchen eines jeden derselben gleichviel davon enthalten. Forderte nun z. B. der Arzt „Charta medicamentosa Atropini sulphurici Milligramma in centimetro quadrato continens“ so muss man 1 Decigramm (= 10 Centigrammen schwefelsaures Atropin in einer geeigneten Menge von Wasser (worüber nachher eine genauere Angabe folgen wird) auflösen, mit der Lösung das eingetheilte Stück Papier gleichmässig tränken und nun trocknen. Es ist leicht einzusehen, dass dann der Vorschrift entsprechend ein jedes der 100 Quadratcentimeter Papier 1 und jedes der 10 Felderchen darin  $\frac{1}{10}$  Milligramm schwefelsaures Atropin enthalten muss. Der Arzt fordert nun wohl seltener ein in dieser Art zu 100 Quadratcentimeter vorbereitetes Papierstück, sondern nur Theile davon, z. B.

R. Chartae medic. cum Atropino sulphur. (1 Milligramm) Centim. quadr. 2. D. S.

Diese Verordnung ist dann so zu verstehen, dass jedes Quadratcentimeter des Papiers 1 Milligramm schwefelsaures Atropin enthalten und dass man 2 solcher Quadratcentimeter abschneiden soll.

Hiernach lässt sich nun jede andere Forderung der Aerzte leicht ermässigen, wenn also eine grössere oder geringere Menge von demselben oder andern Arzneimitteln in dem Papier verlangt wird, z. B.

R. Chartae medic. Zinco sulphur. (1 Centigramm) Centim. quadr. 4. D. S.

Hier waren also 4 Quadratcentimeter zu dispensiren, deren jeder 1 Centigramm schwefelsaures Zinkoxyd enthält.

Bei der Anwendung schneidet der Arzt dann selbst von jedem Quadratcentimeter so viele kleine Felderchen ab, als er auf einmal appliciren will, und daher diese Eintheilung eines jeden Quadratcentimeters in 10 Felderchen.

Für die Lösung des Arzneimittels darf nicht mehr Wasser angewandt werden, als das Papier zur gleichmässigen Durchfeuchtung einsaugen kann. Ein 100 Quadratcentimeter grosses Stück vom schwedischen Filtrirpapier wird im Durchschnitt von 0,5 Grammen (= 8 Gran) einer dazu bestimmten Lösung zweckmässig durchtränkt. Bei der oben beispielsweise angeführten Imprägnirung von 100 Quadratcentimeter schwedischen Filtrirpapier mit schwefelsaurem Atropin würden also die 10 Centigrammen davon in 0,5 Grammen (etwa 9 Tropfen) aufgelöst und mit dieser Lösung das Papier gleichmässig durchfeuchtet werden müssen. Diese gleichmässige Durchfeuchtung erfordert aber eine gewisse Sorgfalt, wie auch das Trocknen nachher, damit hierbei nicht die gleichmässige Vertheilung wieder gestört werde. Dieses wird theils schon dadurch erreicht, dass die Lösung nicht mehr beträgt, als wodurch das Papier

gleichmässig feucht wird, aber auch dadurch, dass man das Stück Papier auf eine Glasplatte legt, und die Lösung dann in regelmässigen Distanzen in der Art auf die Papierfläche tropft, dass Anfangs in der Richtung der Diagonalen je 3 Tropfen liegen, darauf noch je 1 Tropfen zwischen die Schenkel der von den Diagonalen gebildeten 4 Winkel bringt, wodurch also obige 9 Tropfen der Lösung zur gleichmässigen Vertheilung kommen. Dann legt man die Ecken des Quadrats nach der Mitte um, so dass sich die 4 Ecken in der Mitte des Quadrats berühren und presst das Ganze sanft mit einer darauf gelegten Glasscheibe. Das Auftropfen geschieht zweckmässig mit dem Salleron'schen Tropfenzähler (Jahresber. für 1862 S. 97). Das endliche Trocknen muss an einem dunklen Orte ohne Wärme bewirkt werden.

### 3. Emplastra. Pflaster.

*Kräuterpflaster.* Zur Verhinderung des bekannten leichten Schimmeln der Pflaster mit Canthariden- und anderen vegetabilischen Pulvern wird in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 249“ den Apothekern und Droguisten der Rath ertheilt, diese Pflaster mit Glycerin (anstatt mit Olivenöl) auszurollen. Man soll dabei nur wenig Glycerin anwenden, um den Pflasterstangen die letzte Politur zu ertheilen, weil zu viel Glycerin das Ausrollen erschwere, indem dadurch die Stangen zu schlüpfrig würden, so dass sie der Hand leicht entgleiteten. (Vergl. weiter unten „Emplastrum cantharidum.“)

Inzwischen hat bereits Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 321) gefunden, dass dieses zur Verhinderung des Schimmeln beim Canthariden- und anderen, vegetabilische Pulver enthaltenden, Pflastern empfohlene Ausrollen mit Glycerin so wenig nutzt, dass z. B. ein und dasselbe Canthariden-Pflaster nur 2 Tage später zu schimmeln anfang, als das mit Provençeröl ausgerollte.

Als er dann nach derselben Vorschrift das Canthariden-Pflaster, aber mit getrockneten Ingredienzen und mit venetianischem Terpenthin bereitete, und einen Theil davon mit Glycerin und einen anderen Theil mit Provençeröl ausgerollt hatte, zeigte sich das Schimmeln an der ersteren Portion schon nach 10 Tagen, dagegen an der zweiten mit Oel ausgerollten Portion erst nach 26 Tagen. (Der venetianische Terpenthin enthält bekanntlich kein Wasser, wie der gemeine, trübe Terpenthin.)

Daraus zieht Hager den gewiss richtigen Schluss, dass Glycerin das Schimmeln nicht verhindert, und dass die Anwendung gut ausgetrockneter Materialien und das Aufbewahren der Pflaster an einem trocknen Ort oder über Aetzkalk in dichten Kästen nothwendige Bedingungen seien, um das Schimmeln zu umgehen.

*Emplastrum cantharidum.* Der häufig genug beobachtete allmähliche Verlust der Wirksamkeit eines auf Leinen etc. aufgestrichenen *Cantharidenpflasters* beim Aufbewahren hat nach Ménière

(Journ. de Pharm. et de Ch. 4 Ser. II, 158) seinen Grund in dem Entstehen weisser Flecke an der Oberfläche, welche den Schimmelpilz „*Mycoderma atramenta*“ betreffen (welcher sich bekanntlich auch auf der schwarzen Tinte und selten auf Tecturen der Honigtöpfe erzeugt), besonders aber in einer superficiellen Verharzung der Pflastermasse. Durch Abreiben der Oberfläche mit Leinwand gewinnt ein solches Pflaster seine Wirksamkeit nicht wieder, wohl aber vollkommen, wenn man die Oberfläche des Pflasters mit Cantharidentinctur überfeuchtet und dann auflegt.

Ein Apotheker H. in P. (Hager's Pharmacent. Centralhalle VII, 465) erklärt die Vorschrift zur Bereitung des Cantharidenpflasters von Hager in seinem „Manuale pharmaceuticum. 3 Aufl. S. 166“ unbedingt für die beste von allen vorgeschlagenen, weil das danach hergestellte Pflaster leicht streichbar sei, gut anlebe, nie seine Wirkung versage, und allein nur, wie aber auch das Pflaster nach anderen Vorschriften, die unangenehme Eigenschaft habe, dass es beim Aufbewahren im Keller schimmelig werde, selbst wenn man es nach Vorschrift aus ganz trocknen Ingredienzen bereitet hätte.

Inzwischen hat er in seiner Praxis zur Verhinderung des Schimmels in dem *Perubalsam* ein völlig probates Mittel erkannt, welches dem Pflaster zugleich auch noch eine bequeme Plasticität und einen angenehmen Wohlgeruch ertheilt, und bis er an seine Landes-Pharmacopoe gebunden war, hat er aus 4 Unzen *gelben Wachs*, 4 Unzen *Colophonium*,  $1\frac{1}{2}$  Drachmen *Terpenthin*, 10 Drachmen *Leinöl*, 6 Unzen *Cantharidenpulver* und 4 Drachmen *Perubalsam*, l. a. verarbeitet, ein allen Anforderungen und Wünschen völlig entsprechendes Cantharidenpflaster dispensirt.

Wenn nun auch von den Vorschriften der Pharmacopoen niemals abgewichen werden darf, so ist Ref. doch der Ansicht, dass der Zusatz von Perubalsam gewiss durchaus nicht nachtheilig ist, und dass, wenn er die erwähnten Vortheile wirklich besitzt, auch Aerzte nichts dawider haben werden, wenn man sich mit ihnen darüber zu verständigen sucht.

Hager fügt hinzu, dass der Zusatz von Perubalsam alle Berücksichtigung verdiene, und dass er bei allen anderen schimmelnden Pflastermassen vielleicht sehr gut durch ein feines Pulver von Benzoëharz zu ersetzen sein dürfte.

#### 4. Extracta. Extracte.

Die *Darstellungsweise* der Extracte nach der neuen Preussischen und Schweizerischen Pharmacopoe in Rücksicht auf Zweckmässigkeit oder Unzweckmässigkeit und auf die davon abhängige Beschaffenheit der Producte ist von Jessler (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1865 № 49, 50, 51, 52 und 1866 № 2, 3, 5, 7, 8, 10, 16, 18, 24 und 25) vergleichend und mit auf eigne Erfahrungen gegründeten kritischen Bemerkungen abgehandelt worden, so dass die Abhandlung einen besonderen Werth für die Ver-

fassung gesetzlicher Vorschriften in Pharmacopoeen darbietet, hier aber ihres Umfangs wegen nicht mitgetheilt werden kann.

*Extractum Carnis* Guibert. Durch den Drogenbericht von Gehe & Comp. ist die Angabe verbreitet worden, dass dasselbe zwar schön bereitet, von salbenartiger Consistenz und hellbrauner Farbe sei, aber *stark mit Kochsalz* versetzt worden wäre. Hiergegen hat nun Liebig (Chemisches Centralblatt 1 Dec. 1866 S. 1035) einen entschiedenen Protest erhoben, mit dem Bemerken, dass es ihm unbegreiflich erscheine, wie Gehe & Comp. zu einer solchen Angabe gekommen seyen, da doch das Extract in der Fabrik der Gesellschaft zu Fray-Bentos, bei welcher er die Stelle als Director des wissenschaftlichen Departements übernommen habe, unter der speciellen Leitung seines früheren Assistenten Seekamp nach wie vor in der von ihm verlangten Art und Weise sorgfältig bereitet werde (Jahresb. für 1864 S. 236), dass ferner keine Portion davon nach Europa komme, sei es direct in die Hofapothek zu München, sei es durch Vermittlung seines früheren Assistenten Dr. Finck in Antwerpen, welche nicht erst seine Prüfung bestehen müsse.

Liebig bemerkt ferner, dass der Fleischsaft kein Kochsalz enthalte, das Extract davon mithin auch nicht kochsalzhaltig sein könne, und dass, wenn betrügerischer Weise ein Zusatz von Kochsalz gemacht worden sei, sich Jeder davon durch Einäscherung und Prüfung der Asche überzeugen könne. Das Extract schmeckt allerdings etwas salzig und zeigt auch wohl häufig Krystalle in seiner Masse, aber diese sind nicht Kochsalz, sondern Kreatin und saures phosphorsaures Kali, die dem Extract angehören.

Da das Fleischextract, gleichwie jedes andere Extract, nicht immer absolut gleich beschaffen sein kann, so stellt Liebig jetzt nach seinen vielen Prüfungen folgende Forderungen an ein zulässiges Extract:

1. Der Wassergehalt desselben darf nicht unter 16 und nicht über 21 Procent betragen.
2. Der Aschengehalt kann 18 bis höchstens 22 Procent betragen.
3. Ein 80procentiger Alkohol muss von dem Extract 56 bis 66 Procent lösen, und darf in den unlöslichen Theilen kein Leim enthalten sein.

In der Fabrik zu Fray-Bentos geben durchschnittlich 34 Pfund reines Muskelfleisch 1 Pfund, also ein Ochs oder eine Kuh selten mehr als 8 bis 9 Pfund Extract.

*Extracta narcotica.* Um die *narkotischen Extracte* in einen eben so haltbaren als leicht dispensirbaren Zustand zu bringen und um dadurch wiederum auch in erlaubter Weise dem (gewiss gerechten) Tadel zu entgehen, womit bei allen Apotheken-Visitationen das Vorräthighalten von Lösungen dieser Extracte verfolgt wird, hat Rheinboldt (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 204) einen ähnlichen Vorschlag gemacht wie Behrens (Jahresb. f. 1865 S. 192), nur dass er daraus nicht, wie dieser eine Mischung mit

Dextrin, sondern eine Mischung mit weissem Zucker in etwas relativ grösserer Menge herzustellen empfiehlt. Die Mischungen nennt er

*Extracta narcotica saccharata*, und sollen dieselben einfach auf die Weise hergestellt werden, dass man 1 Theil des mit Spiritus nach der Preussischen Pharmacopoe bereiteten Extracts von steifer Consistenz in einem über einem Sandbade oder einer Spiritusflamme gelinde erwärmten eisernen Pillenmörser mit 3 Theilen pulverisirtem, weissem Zucker innig vereinigt, dann bis zum Erkalten das Reiben fortsetzt und schliesslich noch so viel Zuckerpulver als Ersatz für weggedunstete Feuchtigkeit damit vereinigt, dass das Gemisch genau 4 Theile beträgt, von dem also beim Dispensiren 4 Mal so viel genommen werden muss, als das Extract vor der Vermischung betrug. Es bildet nun ein staubtrocknes, grünliches Pulver, welches sich in einem verschlossenen Glase sehr gut hält, und welches nach dem Abwägen und Einschütten in ein Medicin-glas beim Aufgiessen von Wasser sofort eine vollständige und schön grüne Extractlösung gibt, ohne dass man dazu in der Receptur jedes Mal das lästige Abwägen kleiner Mengen des Extracts und deren Auflösung im Mörser nöthig hat, so dass nun auch keine Veranlassung mehr vorliegt, diese Extracte aufgelöst zu halten und verderben zu lassen.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass die so mit Zucker versetzten pulverförmigen Extracte direct auch zu Pulvern dispensirt werden können und sich gewiss eben so zweckmässig dazu eignen, als die nach Pharmacopoeen mit Süssholzpulver versetzten und ausgetrockneten.

Der Zusatz von Zucker ist für alle Fälle gewiss höchst zweckmässig und in keiner Weise nachtheilig; inzwischen dürfte es sich hierbei doch darum handeln, was vorschriftsmässig ist, oder wie man sich mit Aerzten darüber zu verständigen vermag.

In ähnlicher Art empfiehlt Rheinboldt auch Mischungen von Morphinum aceticum und Tartarus stibiatus mit 9, dagegen Goldschwefel, Benzoesäure etc. mit gleichviel Zucker vorrätzig zu halten, sowohl zu Pulvern als auch zu Schüttelmixturen, indem man sie für die letzteren nicht jedesmal im Mörser zu verreiben braucht.

*Extracta adstringentia*. Zur Unterscheidung der verschiedenen *adstringirenden Extracte* sind von einem Ungenannten (Journ. de Ch. méd. 5 Ser. I, 48) gleiche starke Lösungen (von 1 Theil Extract mit 40 Theilen Wasser) gemacht und jene durch die ungleichen Farben derselben sowie durch gewisse Reactionen mit einigen Reagentien gekennzeichnet worden. Die Lösung von

*Extractum Bistortae* ist gelbbraun, gibt mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure selbst nach 12 Stunden keine Trübungen, färbt sich mit Eisenchlorid schwarz und nach 10 bis 15 Stunden hat sich die Mischung in einen schwarzen Niederschlag und in eine tintenartige Flüssigkeit getheilt.

*Extractum Catechu* ist nicht intensiv roth, gibt beim Schütteln einen stehenden Schaum, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und



Salzsäure sogleich eine Trübung, welche nach 10 bis 15 Stunden nur einen mässigen Niederschlag im Gefolge hat, ohne dass die Flüssigkeit ganz durchsichtig wird, und mit Eisenchlorid eine graue Färbung, worauf allmählig ein eben so gefärbter Niederschlag entsteht, der die Flüssigkeit fast ganz ungefärbt zurücklässt,

*Extractum Monesiae* ist ganz dunkelbraun, gibt beim Schütteln einen sehr stehenden Schaum, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sogleich eine Trübung, die innerhalb einiger Stunden einen reichlichen graubraunen Niederschlag im Gefolge hat, und mit Eisenchlorid eine schwarze Färbung, auf die in einigen Stunden ein schwarzer Niederschlag folgt, welcher die Flüssigkeit tintenartig zurücklässt.

*Extractum Ratanhae* ist schön und nur etwas ins Braune spielend roth, gibt beim Schütteln keinen lange stehenden Schaum, mit Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure sogleich eine Trübung, auf welche in 8 bis 10 Stunden ein reichlicher fleischfarbiger Niederschlag folgt, der die Flüssigkeit klar und hellroth zurücklässt, und mit Eisenchlorid eine graubraune Färbung, worauf ein eben so gefärbter und sich nur sehr langsam absetzender Niederschlag folgt, der die Flüssigkeit nur durch überschüssiges Eisenchlorid gelb gefärbt zurücklässt.

*Extractum Tormetillae* ist schön roth (heller als von Ratanhiaextract), gibt beim Schütteln einen wenig stehenden Schaum, mit den erwähnten Mineralsäuren sogleich keine Trübung, aber es folgt nach Salzsäure in 10 Minuten, nach Schwefelsäure in 15—20 Minuten und nach Salpetersäure noch später eine Trübung, und mit Eisenchlorid eine schwarze Färbung und darauf einen schwarzen Niederschlag, der die Flüssigkeit schwarz gefärbt übrig lässt.

### 5. Mucilagines. Schleime.

*Mucilago Cydoniorum.* Um den *Quittenkernenschleim* gut, constant und, wie nicht selten verlangt wird, in wenigen Secunden herzustellen, empfiehlt Lind (Pharmac. Zeitschrift für Russland IV, 278) den reinen Schleim auf die Weise im trocknen Zustande herzustellen, dass man aus den Quittenkernen in gewöhnlicher Weise durch Maceriren und häufiges Schütteln derselben mit reinem Wasser einen möglichst klaren und dicken Schleim bereitet, diesen in einer Porcellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdunstet, dann zu Pulver zerreibt und gut verschlossen aufbewahrt. Will man nun den beanspruchten flüssigen Schleim daraus darstellen, so löst man allemal 1 Gran von dem trocknen Schleim in 1 Unze reinem destillirtem Wasser oder in 1 Unze Rosenwasser auf, was leicht und rasch erfolgt.

### 6. Pastae. Pasten.

*Pasta Canquoini.* Diese nach der Vorschrift von Canquoin durch Vereinigen von 1 Theil Zinkchlorür und 2 Theilen Waizen-

mehl mit der nöthigen Menge von Wasser herzustellende Pasta hat den Uebelstand, sehr rasch zu erhärten, der aber nach Pitre-Ménière (Bull. général de thérapeutique, Septbr. 1865 und Journ. de Pharmac. et de Chem. 4 Ser. III, 132) ganz beseitigt werden kann, wenn man das Wasser durch Glycerin ersetzt und demzufolge  $2\frac{1}{2}$  Theil Zinkchlorür und 5 Theile Waizenmehl mit 1 Theil Glycerin zur einer Pasta verarbeitet. Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 126) nennt diese Form

*Pasta Canquoini glycerinata.* Diese ätzende Pasta ist sehr knethar, klebt nicht an die Finger, bläht sich nicht auf und erhärtet nicht rasch, so dass sie lange Zeit aufbewahrt und leicht angewandt werden kann. Zum Einführen in Wunden eignet sie sich jedoch nicht, weil sie dazu eine gewisse Härte haben muss, wie sie eine solche nur nach der zuerst erwähnten Vorschrift hergestellt besitzt.

Das Glycerin macht auch den zur besseren Knethbarkeit vorgeschlagenen Zusatz von Antimonchlorid überflüssig, der bekanntlich keinen anderen Zweck hat, und der nur heftigere Schmerzen verursacht.

## 7. Pastilli. Plätzen.

*Pastilli cum Calomelle.* Betreffen bekanntlich die in Frankreich officinellen *Pastilles vermifuges au Calomel à vapeur*, welche nach dem Codex auf die Weise hergestellt werden sollen, dass man 1 Unze Calomel mit 11 Unzen Zucker vermischt, aus dem Gemisch mit der nöthigen Menge von Tragantenschleim eine bildsame Masse herstellt und aus dieser nun endlich 12 Gran schwere Plätzchen formirt. Bonnewyn (Archiv der Pharmac. CLXXV, 253) ist nun in Folge von Vergiftungszufällen, welche er durch den Gebrauch derselben bei Kindern zu beobachten Gelegenheit gehabt hatte, der Ansicht, dass die Ursache davon in der, durch das Gummi und den Zucker bedingten, ausserordentlichen Erhärtung zu hornigen Massen begründet werde, weil sie nach dem Zerreiben zu Pulver niemals die Symptome einer Quecksilbervergiftung hervorgerufen hätten. (Sollte aber wohl nicht die auch von Claus (Jahresb. für 1864 S. 164) von Neuem nachgewiesene leichte Spaltung des Calomels zu Quecksilber und Quecksilberchlorid in solchen Mischungen vielmehr die Ursache der Vergiftungszufälle gewesen seyn?).

Er ist daher der Meinung, dass man die acceptirte Vorschrift zu diesen Wurm-Pastillen in Pharmacopoeen streichen, oder darin sowohl das Gummi als auch den Zucker durch Manna ersetzen, und selbst zur Verhinderung sowohl der Salivation als auch der Vergiftungszufälle ein wenig chlorsaures Kali zusetzen solle, weil die Pastillen, wenn man sie mit Manna bereite, niemals so erhärteten, sich also leicht im Magensaft auflösten, und weil die Manna durch ihre purgirenden Wirkungen sowohl die Abführung der Wür-

mer fördere als auch die Absorption des Calomels (die Spaltung desselben in Quecksilber und Quecksilberchlorid?) verhindere.

### 8. *Pilulae*. Pillen.

Um aus Terpenthinöl, Copaivabalsam, Perubalsam und ähnlichen Substanzen gute Pillenmassen hervorzubringen, empfiehlt Olislaeger (Schweiz. Wochenschrift für Pharmacie 1866, S. 324) gute Mandelölseife, von welcher 1 Theil mit 3 Theilen jener Substanzen sehr gut formbare Massen hervorbringe, vorausgesetzt, dass nicht noch andere Ingredienzen (z. B. Säuren, Metallsalze) mit verordnet worden seyen, welche die Seife zersetzen.

Frederking (Pharmac. Zeitschrift für Russland. V, 175) hat einige ihm in seiner Praxis häufig vorgekommene Recept-Ordinationen von Pillen vorgelegt, deren Unzweckmässigkeit hervorgehoben und einige die Uebelstände derselben möglichst abhelfende Vorschläge gemacht. Sie betreffen

1. *Pilulae e Ferro carbonico*. Nach der einen Verordnung sollten *Ferrum sulphuricum*, *Natron bicarbonicum* und *Succus Liquiritiae* ana Drachm. tres zu 180 Pillen verarbeitet werden, und nach einer anderen Ordination wurde aus 4 Drachmen *Ferrum sulphuricum*, 4 Drachm. *Kali carbonicum* und 1 Scrupel *Traganth* eine Pillenmasse herzustellen verlangt.

Die Uebelstände der *ersten* Verordnung bestehen darin, dass die Masse in Folge der von dem Bicarbonat weggehenden Hälfte der Kohlensäure stark schäume, so dass man die Masse vor dem Zusetzen des Lakriz erst erwärmen müsse, wodurch sich ein Theil des entstehenden kohlensauren Eisenoxyduls in Eisenoxydhydrat verwandele, und ausserdem die Masse durch das Krystallinischwerden des sich erzeugenden schwefelsauren Natrons so hart werde, dass sie immer erst noch mit Wasser angestossen werden müsse, ehe man sie ausrollen könne (man kann auch noch hinzufügen, dass etwa  $\frac{2}{5}$  des Natr. bicarb. unverändert beigemengt bleiben). Und die *zweite* Ordination ist in sofern unzweckmässig, dass in der Masse ungefähr die Hälfte des Kali carbon. unverändert beigemengt bleibt, dass die Masse darum doch bald steinhart und ebenfalls Eisenoxydhydrat darin gebildet wird.

Viel zweckmässigere Formeln sind dagegen nach Frederking die folgenden:

a) Man verarbeitet  $2\frac{1}{2}$  Drachme *Ferrum sulphuricum* *Alcohole praecipitatem* (Jahresb. für 1865 S. 117) mit 4 Scrupel *Kali carbonic.* und 4 Scrupel *Succ. Liquiritiae* l. a zu einer Pillenmasse und formirt aus dieser 120 Pillen, von denen jede  $\frac{1}{2}$  Gran *Ferr. carbon.* einschliesst. — Die nach dieser Vorschrift erhaltene Masse ist vortrefflich zu handhaben und schäumt mit Salzsäure stark; die Pillen, welche man auch versilbern oder candiren (Jahresber. für 1854 S. 203) kann, werden jedoch mit der Zeit ebenfalls sehr hart. Es entsteht darin nur wenig Eisenoxyd. Oder

b. Man vermischt 4 Scrupel Kali carbon. mit  $\frac{1}{2}$  Drachma Gummi arabicum, setzt  $2\frac{1}{2}$  Drachma Ferr. sulphuricum Alcohole praecip.,  $\frac{1}{2}$  Drachma Glycerin und  $\frac{1}{2}$  Drachma Succ. Liquiritiae hinzu, verarbeitet die Mischung mit einer erforderlichen Menge von Pulv. rad. Althaeae zu einer Pillenmasse und formirt daraus 120 Pillen. — Diese Masse erhärtet nicht, braust stark mit Säuren und enthält nur eine Spur Eisenoxyd.

2. *Pilulae e Ferro jodato*. Nach einer Ordination sollten dazu 4 Scrupel Ferrum sulphuricum und 1 Drachme Kalium jodatum mit der nöthigen Menge von Succ. Liquirit. zu einer Pillenmasse verarbeitet und daraus 60 Pillen formirt werden. Da aber dabei (etwa 1,5 Scrupel) Ferrum sulphuricum unzersetzt übrig bleibt, so findet Frederking eine der folgenden Formeln viel zweckmässiger:

a. Man verarbeitet 2 Drachmen Kalium jodatum,  $\frac{1}{2}$  Drachma Gummi arabicum, 5 Scrupel Ferrum sulphuricum Alcohole praecipit. und 2 Drachmen Succ. Liquiritiae l. a. zu einer Pillenmasse und formirt daraus 120 Pillen, deren jede dann  $\frac{1}{3}$  Gran Ferrum jodatum einschliesst, und welche nur allmählig erhärten. Oder

b. Man vermischt 2 Drachmen Kalium jodatum mit  $\frac{1}{2}$  Drachma Gummi arabicum, setzt 5 Scrupel Ferrum sulphuricum und  $\frac{1}{2}$  Drachma Glycerin hinzu, verarbeitet sie mit den nöthigen Mengen von Succ. Liquirit. und Pulv. rad. Althaeae zu einer Pillenmasse und formirt daraus 160 Pillen, deren jede dann  $\frac{1}{4}$  Gran Ferrum jodatum einschliesst, und welche nicht leicht erhärten und sich nicht zersetzen.

## 9. Potiones. Tränke.

*Infusum laxativum viennense*. Zu einem Wiener Trank, der sich Monate lang gut aufbewahren lässt, leicht und ohne Erzeugung von Leibschmerzen purgirend wirkt, gibt Lind (Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 277) die folgende Vorschrift:

R. Fol. Sennae pur. Libr. 1

Semin. Coriandri Unc. dimid.

infunde aquae fervidae libris  $4\frac{1}{2}$  per tres horas et exprimendo cola. In Colaturae libris 4 solve

Mannae calabrinae

Sacchari ana Uncias 6.

cola et admisce fermenti optimi cochlearem unum et sepone loco tepido donec fluidum odorem vinosum appareat, tunc filtra et adde

Spir. Vini rectificatissimi Unc. 4.

D. S. Infusum laxativum fermentatione paratum. — (Vergl. auch S. 153 in der Pharmacognosie).

## 10. Saponos. Seifen.

*Talgseifen*. Müller (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1866 S. 295) hat zwei solche Seifenproben, eine rein weisse und

eine röthlich marmorirte untersucht und darin nach Procenten (a) in der weissen und (b) in der marmorirten gefunden:

	(a)	(b)
Fettsäuren	30,00	44,0
Natron	5,89	6,3
Kochsalz etc.	11,61	11,0
Wasser	52,50	39,0

Da nun gute Talgseifen 58 bis 72 Proc. Fettsäure, 5,8 bis 8,8 Proc. Natron und nur 14 bis 28 Proc. Wasser enthalten, so erscheinen jene untersuchten Seifen bei einer Vergleichung damit als ziemlich schlechte Fabrikate.

Sheppard (N. Jahrbuch für Pharmacie XXV, 337) hat gefunden, dass die gewöhnliche Seife, wenn man sie mit einer gewissen Menge von Ammoniakliquor vereinigt, eine syrupförmige Consistenz bekommt, und dass diese syrupförmige Mischung sich ganz vorzüglich zum Ausmachen von Fettflecken aus Tuch (z. B. Rockkragen etc.) eignet.

## II. Solutiones. Lösungen.

*Solutio Chinini sulphurici.* Statt der bisherigen Lösung von gewöhnlichem *neutralen* schwefelsauren Chinin in Wasser mit einem Zusatz von Alkohol und Schwefelsäure oder von Weinsäure zu subcutanen Einspritzungen empfiehlt Vée (Buchn. N. Repert. XV, 369) eine einfache Lösung von *saurem* schwefelsauren Chinin in  $11\frac{1}{2}$  Theil Wasser, und zwar aus dem Grunde, weil jene zur Lösung des bekanntlich sehr schwer löslich neutralen Salzes nöthigen Zusätze einen sehr nachtheiligen Reiz in den Wunden hervorbrächten, namentlich da die vermittelnden Zusätze der einen oder anderen Säure leicht über ihr Bedürfniss hinaus hineingebracht werden könnten.

Vée bemerkt ganz richtig, dass das saure Salz weniger wirksam sei, als das neutrale, weil es relativ weniger Chinin enthalte (ersteres enthält bekanntlich nur 59,13 und das letztere 73,57 Proc. Chinin, in welchem Verhältniss bei gleichen Gewichten das letztere also wirksamer sein muss, als das erstere), dass man aber wegen der leichten Löslichkeit des sauren Salzes ohne irgend einen Zusatz die Lösung doch concentrirt genug machen könne. 1 Theil des sauren Salzes bedarf nämlich 11 Theile Wasser bei  $+ 10^{\circ}$  und nur 8 Theile bei  $+ 22^{\circ}$ . Die vorgeschlagene Lösung in  $11\frac{1}{2}$  Theil Wasser ist also eine ziemlich ganz gesättigte.

Der Grund des etwas höheren Preises von dem sauren Salz liegt nach Vée darin, dass es wenig verordnet würde (vorzüglich aber wohl darin, dass man es für diese geringe Nachfrage immer auch nur in kleiner Menge aus dem neutralen Salz darstellt und daher noch besondere Arbeitskosten berechnet). Möglich wäre es, wie Vée meint, dass sich der Preis in Folge eines häufigeren Gebrauchs entsprechend vermindern werde.

## 12. Syrupi. Syrupe.

*Syrupus Violarum.* Da ein *Veilchensyrup* zu dem in der Schweiz viel im Handverkauf begehrten sogenannten „Kindliewasser“ (einer Mischung desselben mit aqua Cerasorum) eine schöne und gegen Säuren indifferente Farbe haben muss, so hatte in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1866 S. 233“ ein Abonnent derselben die Fragen gestellt: wie ist ein so beschaffener Veilchensyrup herzustellen? und wie kann ein missfarbig gewordener Syrup wieder blau gemacht werden? Darauf sind von 2 Ungenannten in derselben Zeitschrift, S. 247, verschiedene Antworten gegeben worden:

Der *Eine* gibt an, dass er nach den Vorschriften der Pharmacopoea borussica und Ph. helvetica einen schönen blauen Syrup erhalte, der mit Phosphorsäure und Elixir acidum Halleri eine glänzend violette Färbung annehme, und welcher in 4 Unzen Gläser gefüllt noch nach 1 Jahr völlig tadellos sei, dass aber ein bei der Aufbewahrung missfarbig gewordener Syrup durch nichts wieder verbessert werden könne, wenn man nicht einen jedenfalls unzulässigen Zusatz machen wolle.

Der *Andere* hat in seiner Praxis gefunden, dass Zusätze von anderen blauen Blumen den Syrup in seiner blauen Farbe nicht haltbarer machen, als er es bekanntlich für sich und ohne solche Zusätze ist, und dass am wenigsten dabei die blauen Blumen von *Campanula*-Arten nützen. In Anbetracht, dass es nicht der blaue Farbstoff sei, welcher dem Veilchensyrup seine Bedeutung als Heilmittel ertheile, hält er es für erlaubt, sich bei demselben mit einer neutralen Indigolösung aus allen Verlegenheiten zu helfen. Man soll schon den frisch bereiteten Veilchensyrup mit einigen Tropfen der Indigolösung versetzen, wodurch er dunkler blau werde, aber nach einiger Zeit eine etwas blässere und fast rein violette Färbung bekomme, die sich dann unter günstigen Verhältnissen bei der Aufbewahrung nur wenig mehr verändere. Einen missfarbig gewordenen Veilchensyrup soll man durch einmaliges Aufkochen und angemessenes Versetzen mit der neutralen Indigolösung wieder anwendbar machen.

Inzwischen dürfte gegen dieses Färben mit dem giftigen Indigo doch wohl allgemein Verwahrung eingelegt werden, und demnach der erstere Practicus die besten Rathschläge gegeben haben.

*Fruchtsyrupe.* Nach seinen mehrjährigen practischen Erfahrungen erklärt Jessler (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 195) die Vorschrift zu diesen Syrupen für die beste, welche von der „Pharmacopoea Germaniae“ gegeben worden ist. Nach den Angaben von Frickhinger (Jahresb. für 1864 S. 242) soll man zwar klare Syrupe erhalten, die aber im Gehalt an Arom und Farbstoff eine bedeutende Einbusse erlitten haben. (Vgl. auch „Jahresb. für 1862 S. 211“).

Da nun wohl nicht jedem Leser die „Pharmacopoea Germaniae“ zu Gebote steht, so will ich hier die Vorschrift derselben für

den Syrupus Cerasi vorführen, nach welchem Muster auch der Syrupus Rubi Idaei etc. herzustellen sein würde.

R. Fructum Cerasi quant. placet

Cum nucleis contusa stent per biduum in loco tepido tum per viginti quatuor horas in usitata temperatura; exprime, succum expressum calefac usque ad 80—90° et sepone per dies duas usque ad quatuor, ut subsideat. In

Succi decant. et filtr. pts 11  
solve

Sacchari albi pts 20

Sit coloris ex atro purpurei.

### 13. *Tablettae.* Tabletten.

*Tablettae Santonini.* Die Bereitung des *Santoninzeltchen* hat Beck (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 314) eben so leicht als sicher gemacht. Die kegelförmigen Eiweisszeltchen lässt man sich dazu von einem Conditor in netter Gestalt herstellen, und bringt dann das Santonin in Gestalt einer Lösung in Chloroform hinein. Zu diesem Endzweck hat er ermittelt, dass wenn man in 1 Unze Chloroform, welche das Volum von 20 Cub. Centimeter hat, 120 Gran Santonin auflöst, die Lösung genau ein Volum von 25,6 Cub. Centimeter besitzt, und dass, wenn man diese Lösung aus einer 1 Cent.-Pipette vertropft, 2457 Tropfen erhalten werden, also allemal 10 Tropfen nahe  $\frac{1}{2}$  Gran Santonin enthalten.

Sollen nun die Tabletten genau  $\frac{1}{2}$  Gran Santonin erhalten, so würde jene Lösung des Santonins in Chloroform für 240 Tabletten ausreichen und jede derselben mit 10 Tropfen davon imprägnirt werden müssen. Man kann natürlich auch eine grössere Menge von der Lösung herstellen, aber immer in dem Verhältniss von 120 Gran Santonin zu 1 Unze Chloroform, und immer sind von der Lösung 10 oder 20 Tropfen für jede Tablette anzuwenden, je nachdem diese  $\frac{1}{2}$  oder 1 Gran Santonin mitgetheilt erhalten soll. Für dieses Imprägniren stellt man die Tabletten neben einander mit der Spitze nach unten gerichtet auf, füllt die Pipette mit der Lösung aus dem Gefäss, worin man sie hergestellt hat, und lässt mit derselben auf die nach oben gerichtete Unterfläche einer jeden Tablette 10 Tropfen, wenn dieselbe  $\frac{1}{2}$  Gran Santonin bekommen soll, und 20 Tropfen von der Lösung fallen und einsaugen, wenn jede Tablette 1 Gran Santonin bekommen soll. Soll jede Tablette  $\frac{3}{4}$  Gran Santonin bekommen, so lässt man 15 Tropfen darauf fallen etc.

Die Lösung des Santonins hat man in einem Cylinderglas und für die Füllung der Pipette taucht man nur die Spitze derselben in die Lösung, um diese dann in dieselbe einzusaugen; denn würde man die Pipette in der Lösung zur Selbst-Füllung ganz niedertauchen, so bliebe beim Herausziehen aussen an derselben etwas von der Lösung hängen, wovon das Chloroform wegdunstet mit zurück-

bleibendem Santonin, was dann beim neuen Eintauchen die Lösung stärker machte.

Die betropften Tabletten verlieren in einem Trockenkasten schon binnen 24 Stunden jede Spur von Chloroform.

Hager ist der Ansicht, dass sich das Betropfen mittelst des Salleron'schen Tropfenglases (Jahresb. für 1862 S. 95) noch viel bequemer werde ausführen lassen, als mit der in Cub. Centimeter eingetheilten Pipette.

In Rücksicht auf die von Schlimpert (Jahresber. für 1859 S. 129) empfohlene Prüfung der Santonin-Plätzen hat ferner Rieckher (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 265) die 3 seiner Ansicht nach noch übrig gebliebenen Fragen durch Versuche aufzuklären und zu beantworten gesucht: Löst Chloroform aus dem Tabletten nur das Santonin oder zugleich auch etwas Zucker? Wie viel Chloroform ist erforderlich, um alles Santonin auszuziehen? Und wie ist die Bestimmung am besten und sichersten damit auszuführen?

In Betreff der ersteren Frage hat er gefunden, dass das Chloroform aus den Tabletten alles Santonin und damit keinen Zucker aufnimmt, namentlich nicht, wenn man der Vorsicht halber die Tabletten zerreibt und in mässiger Wärme völlig austrocknet, weil Conditoren für die Schaumbildung etwas Essigsäure (Jahresb. für 1863 S. 213) den Eiweiss zusetzten.

Wegen der Löslichkeit des Santonins in Chloroform bemerkt Rieckher nur, dass es darin leichtlöslich sey.

Die dritte Frage betrifft den schwierigsten Punkt der Prüfung, wenn man bei derselben alles Santonin ausziehen und weder daran noch an dem Chloroform einen Verlust haben will, indem man zu 2 Tabletten wenigstens 1 Unze Chloroform anwenden muss.

Zur Ausführung der Probe wendet Rieckher eine cylindrische Glasröhre an, welche oben mit einem Kork verschlossen werden kann, und welche unten in eine dünnere Röhre ausgezogen ist, um sie mittelst dieser durch einen Kork in die Mündung eines etwa 2 Zoll hohen, etwas bauchigen und etwa 4 Unzen Wasser fassenden Glases fest einstecken zu können. Dieses letztere Glas muss vorher gehörig gereinigt, völlig ausgetrocknet und gewogen werden, indem es zur Aufnahme der Lösung des Santonins in Chloroform dienen soll, um dieselbe darin zu verdunsten, worauf man durch Wägung und Abziehung des Gewichts vom Glase die Quantität vom zurückgebliebenen Santonin erfährt.

Die eingesteckte Glasröhre wird da, wo sie nach unten enger ausgeht, zweckmässig mit Baumwolle verstopft, auf diese das getrocknete Pulver der Santonin-Tabletten geschüttet, wieder ein Baumwollenpfropf darauf und mit ihm also auch das etwa an den Seitenwänden der Röhre hängen gebliebenes Pulver hinabgeschoben, und nun das Chloroform, welches selbstverständlich rein seyn muss, entweder in kleineren Portionen nach einander auf den oberen Baumwollenpfropfen gegossen, um durch das ganze System durchzugehen und als Lösung des Santonins in das untere Glas abzu-



tropfen, bis diese durchgehenden Tropfen beim Verdunsten auf einem Uhrglase nichts mehr zurücklassen, oder aber, in welchem Falle man natürlich eine grössere Röhre nehmen muss, die ganze nöthige Menge von Chloroform auf einmal vorsichtig in die Röhre eingebracht, wo dann dem voraufgehenden und Santonin auflösenden Chloroform immer reines nachfolgt und das Pulver dadurch in gleicher Weise erschöpft. Nach dem Eingiessen des Chloroforms wird die Röhre immer verschlossen gehalten.

Ist das Pulver in dieser Weise erschöpft, so zieht man die Röhre von dem Glase ab, verbindet dieses mit einem Liebig'schen Kühler und destillirt im Wasserbade das Chloroform daraus ab, um solches wieder zu gewinnen. Dann wird das Glas gehörig gereinigt und abgetrocknet, einige Zeit im Trockenschranke erhalten, um jeden Rest von Chloroform daraus zu entfernen, nun gewogen und das Gewicht des Glases abgezogen. Der Rest betrifft nun die gesuchte Menge von Santonin, und gut ist es für den Versuch wenigstens 2 Tabletten anzuwenden, damit die Menge von Santonin für die Wägung nicht zu gering fällt, welche ausserdem, wie leicht einzusehen, eine sehr genaue Wage voraussetzt.

Man erhält dabei nicht alles Chloroform wieder, sondern dasselbe mit einem Verlust von 9 bis 11 Procent, und dieser Verlust steckt vorzugsweise in der Baumwolle und in dem Tablettenpulver, so dass man, wenn man auch ihn wieder gewinnen will, Wasser durch die Röhre deplacirend durchgehen lässt, bis dieses kein Chloroform mehr verdrängt, wodurch eine Lösung von Zucker in Wasser und darunter das Chloroform erhalten wird, welches letztere dann leicht zu sammeln ist.

Als nun Rieckher auf diese Weise eine Reihe von Santonin-Tabletten aus mehreren Apotheken verschiedener Länder prüfte, fand er dieselben, wie wohl vorauszusehen war, nicht allein im Gewicht, sondern auch im Gehalt an Santonin sehr ungleich. Das Gewicht der Tabletten variierte nämlich von 23 bis zu 45 Gran und das des Santonins darin von 0,3382 bis zu 0,6764 Gran. Von Conditoren bezogen würde diese Differenz sich wohl noch weiter und selbst dahin erstrecken, dass nicht einmal 2 Tabletten von einem und denselben Conditor gleich schwer und von gleichem Gehalt an Santonin befunden werden.

Wie schon wiederholt erwähnt, wird diese gewiss nicht zu billige Verschiedenheit wohl nicht eher ein Ende nehmen, als bis alle Apotheker der verschiedenen Länder sie selbst nach einerlei Vorschrift bereiten. Ob übrigens die Tabletten gleich schwer sind, ist eben so gleichgültig, als der gleiche Santonin-Gehalt darin wesentlich erscheint.

#### 14. Tincturae. Tincturen.

*Tinctura Rhei aquosa.* Ein Ungenannter theilt in der „Bunzlauer Pharmaceutischen Zeitung XI, 335“ die folgende, ihm vor Jahren von dem Collegen Fraas empfohlene und seit 5 Jahren

bewährt gefundene Vorschrift zur Bereitung dieser Tinctur mit:

Man lässt 9 Unzen zerschnittener Rhabarber mit 72 bis 84 Unzen reinem Wasser, 18 Drachmen reinem kohlessauren Kali und 28 Drachmen rectificirtem Spiritus 24 Stunden lang kalt maceriren, presst den Auszug aus, filtrirt ihn und verdunstet ihn bis auf 10 Unzen Rückstand. Die ganze extractartige Masse wird sogleich in eine dem Verbrauch entsprechende Anzahl von Gläsern mit weiter Oeffnung gewogen, so dass der ganze darauf notirte Inhalt eines solchen Gläschens also zur weiteren Bereitung der Tinctur nach folgendem Verhältniss verwandt werden kann: 1 Drachme dieses Extracts löst man in 4 Scrupel wenigem Zimmetwasser und 17 Scrupel reinem Wasser. Gleichwie das Extract bringt man auch diese Tinctur in entsprechend grosse Flaschen, die beim Gebrauch meist ganz oder doch bald geleert werden, und verwahrt sie gleichwie das Extract dazu an einem kühlen Ort.

Beide Präparate werden als vorzüglich erklärt. — Es ist möglich, dass die grössere Haltbarkeit dadurch bedingt wird, dass der Alkohol die wohl hauptsächlich das Verderben bedingenden Pektinstoffe (Jahresb. für 1865 S. 200) grossentheils nicht mit in den Auszug gelangen lässt, und in so fern, dass er wahrscheinlich im Wesentlichen das Präparat nicht verändert und durch das Abdunsten auch ganz wieder entfernt wird oder doch werden kann, könnte vielleicht ein grösserer Zusatz davon beim Ausziehen noch zweckmässiger befunden werden.

### 15. Unguenta. Salben.

Ein Herr F... macht in der „Schweizer. Wochenschrift für Pharmac. 1866 S. 295“ darauf aufmerksam, dass nach seinen und Anderer (Hager, Bringhamst etc.) Erfahrungen das gelbe Wachs viel weniger leicht ranzig werdende Salben liefere, als wenn man statt dessen weisses Wachs, Paraffin oder Japanisches Wachs dazu verwende, was er um so viel mehr der Berücksichtigung empfiehlt, als Pharmacopoeen das weisse Wachs doch wohl nur wegen des schöneren Ansehens der damit bereiteten Salben forderten, und dieser Umstand doch wohl viel weniger Bedeutung habe als das leichtere Ranzigwerden.

Bekanntlich wird auch das gelbe Wachs viel langsamer ranzig riechend, wie das weisse Wachs.

### 16. Vina medicata. Medicinische Weine.

*Vinum Chinae ferratum* Forestieri. Für diesen Wein theilt Hager (Pharm. Centralhalle VII, 338) die folgende Vorschrift mit:

R. Ferri pyrophosphorici  
Acidi citrici ana pts. 5  
Natri pyrophosphorici pts. 10  
Glycerini pts. 50.  
Vini malacensis pts. 200

In cucurbitam vitream inmissae loco tepido per aliquot dies digerantur, donec solutio effecta fuerit. Liquorem tum commisce cum tinctura filtrata, digerendo parata e

Cortic. Chinae fusc. pts. 50

Cort. Aurant. expulp. pts. 15

Vini malacensis pts. 750

Sepone mixtionem et decantha vel filtra.

*Vinum diureticum* Trousseau. Nach Regnaud (Journ. de Pharmac. et de Chem. 4 Ser. IV, 19) hat auf Veranlassung von Trousseau die Vorschrift zu diesem Wein einige Veränderungen erfahren, und theilt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 316) dieselbe aus dem Französischen ins Lateinische übertragen in der Gestalt mit, wie sie jetzt gültig ist:

R. Fol. Digit. sicc. pts. 6

Bulbi Scillae pts. 3

Bacc. Junip. pts. 30

Concisis contusisque affunde

Vini albi pts. 400

Spir. V. rectificatiss. pts. 50.

Macera per duas hebdomades vase clauso et interdum agita.

Liquori dein expresso adde

Kali acetici pts. 20

Solutione agitando peracta, per Chartam bibulam filtra.

Der weisse Wein dazu soll 9 bis 10 Proc. Weingeist enthalten.

## F. Geheimmittel.

Im vorigen Jahresberichte, S. 201 und 202, habe ich mitgetheilt, wie Grimault wegen seiner Geheimmittel sehr hart bestraft worden war, und dass er dagegen appellirt habe. In der „Gazette des Tribunaux vom 7. Juny 1866“ lesen wir nun, dass seine Verurtheilung in Folge der Appellation sehr gemildert worden ist. Es war noch ein drittes Gutachten von Sachverständigen über das in Grimault's Officin vorgefundene Pepsin, welches nach den vorhergehenden Angaben nur Mehl seyn sollte, angeordnet worden, und welches nun genügende Verdauungs-Wirkungen herausstellte. Daher wurde Grimault von dem Gerichtshof in Paris von den ihm bereits zuerkannten Strafen entlastet, so wie von der Anklage, Pepsin verfälscht und gleichwie andere schlecht bereitete Medicamente verkauft zu haben, freigesprochen. Aber dagegen wurde er von dem Gerichtshof wegen Ankündigung und Verkaufs von verfälschten Medicamenten und von Geheimmitteln in eine Geldbusse von 500 Franken verurtheilt. Die Insertion dieser Verurtheilung in Zeitungen und Veröffentlichung derselben auf Anschlagzetteln jedoch für unstatthaft erklärt.

1. *Director Lampe's* (in Goslar) *Kräuter-Elixir*. Dieses angeblich erprobte und anerkannt sichere Mittel gegen jede Art von Krampfstörungen, namentlich Magenbeschwerden, Choleraanfällen, Kopfschmerzen, Rheumatismus, Epilepsie etc. etc., wovon eine Flasche mit etwa 15 Unzen für 20 Sgr. feilgeboten wird, erscheint Ihlo (Archiv der Pharmac. CLXXVII, 107) eine Art von Boonecamp's Maagbitter (Jahresber. für 1864 S. 244) zu betreffen und ihm zufolge nach der folgenden Vorschrift herzustellen seyn:

R. Pom. Aurant. immat. Unc.  $\frac{1}{2}$   
 Rad. Calami Grana 75  
 „ Gentianae  
 Cort. Cascarill. ana Drachm. 1  
 Rad. Curcumae Grana 30  
 „ Rhei Grana 15  
 Sacch. tost. Grana 10 vel q. s.  
 Spir. V. rectificatiss. Unc.  $2\frac{1}{2}$   
 Aquae font. Unc.  $5\frac{1}{2}$

Digere per tres dies in vase clauso, saepe agitando, tum ex-  
 prime et filtra. Sit coloris subflavo fusc, pond. spec. 0,75—0,80.

2. *Director Lampe's* Kräutertrank. Zur Füllung von 2 Wein-  
 flaschen werden nach Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 253)

Rhabarber	$\frac{1}{4}$ Loth
Sennesblätter	$\frac{1}{8}$ „
Faulbaumrinde	1 „
Enzianwurzel	$\frac{1}{16}$ „
Cardobenediktenkraut	$\frac{1}{16}$ „
Tausendgüldenkraut	$\frac{1}{16}$ „
Wermuth	$\frac{1}{16}$ „
Ellernrinde	1 „

zerschnitten, mit 3 Pfund Wasser aufgekocht, durchgeseiht und der  
 Colatur nach Umständen noch  $\frac{1}{2}$  Loth Glaubersalz oder Bittersalz  
 zugesetzt. Preis für die Flasche = 1 Rthlr.

3. *Director Lampe's* Tropfen. Dazu werden nach Hager  
 (am angef. O.)

Faulbaumrinde	3 Loth
Rhabarber	$\frac{1}{2}$ „
Enzianwurzel	$\frac{1}{2}$ „
Cardobenediktenkraut	$\frac{1}{2}$ „
Wermuth	$\frac{1}{2}$ „
Tausendgüldenkraut	$\frac{1}{2}$ „
Galgantwurzel	$\frac{1}{2}$ „

mit  $1\frac{1}{4}$  Pfund Wasser abgekocht und dem colirten Auszug  $\frac{1}{4}$  Pfund  
 Spiritus zugesetzt.

4. *Director Lampe's* Salbe ist nach Hager (am angef. O.)  
 nur Unguentum Elemi.

5. *Doeck's* (in Barnstorff) *Heilmittel* gegen *Magenkrampf* ist  
 nach Opwyrd (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 254) nur

eine Lösung von allemal 12 Tropfen Oleum Cumini in 1 Pfund Wasser, und davon werden 4 Pfund für 7 Rthlr. (!) verkauft.

6. *Luftwasser* des Apothekers Fürst in Prag ist nach Fischer (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 88) eine Lösung von 1 Theil Bittersalz in 11½ Theil kalkhaltigem Brunnenwasser.

7. *Siccin* im Hauptdepot beim Apotheher Spitzmüller in Wien ist nach Pribram (Wittstein's Vierteljahresschrift XV, 407) nichts weiter, als ein 5 Gran schwerer Bausch von mit Anilinroth roth gefärbter Baumwolle, der 50 Kreuzer Oest. W. kostet.

8. *Opiate pour les dents* par Pinaud ist nach Pribram (Ebendas. S. 408) ein intensiv rother, nach Nelkenöl und Krausemünzöl riechender Brei, bestehend nach Procenten aus

Durch Anilinroth gefärbtem Zuckersyrup	70,0
Kohlensaurem Kalk	21,0
Schwefelsaurem Kalk	7,5
Kohlensaurer Talkerde	1,5

Diese Zahnlatwerge wird in (bleihaltigen) zinnernen Büchsen verkauft, und macht Pribram mit Recht aufmerksam, dass das Anilinroth auch Arsenik enthalten könne, dass der Gyps nicht so ganz harmlos auf den Organismus sei, und auch das Blei der Büchse nachtheilig sein werde.

9. *Universalbalsam von Joachim* ist (N. Jahrbuch für Pharmac. XXIV, 322) eine Mischung von 3 Theilen Palmöl und 1 Theil mässig starker Kalilauge, aromatisirt mit einigen Tropfen Laven-  
delöl oder Rosmarinöl. Der Balsam wird in Töpfchen mit 5 und mit 2 Loth ausgegeben, die ersteren für 54 und die letzteren für 27 Kreuzer.

10. *Gichtpflaster von Dr. Blau* ist (N. Jahrbuch für Pharmac. XXIV, 323) stark ausgetrockneter und auf Papier ausgestrichener Terpenthin, auf der Pflasterseite gelb und auf der Rückseite grün lakirt. 8 handgrosse Tafeln davon werden für 1 Rthlr. verkauft.

11. *Gichtspiritus von Dr. Blau* wird (N. Jahrbuch für Pharmac. XXIV, 323) erhalten, wenn man 1 Loth zerstoßenen Pfeffer, 1 Loth Kochsalz mit einer Mischung von 12 Loth starkem Alkohol, 3 Loth starkem Essig, 1½ Loth Rosmarinspirit und 1½ Loth Quendelspirit mehrere Tage lang digerirt und dann filtrirt. Ein solches Quantum kostet bei dem Dr. Blau 1 Rthlr.!

12. *Mundwasser* von H. Thiel, welches als bestes und unfehlbares Hausmittel gegen jede Art von Zahnschmerz, Zahngeschwulst, üblem Geruch im Munde, gegen schwammiges, leicht blutendes und entzündetes Zahnfleisch, Scorbut, Caries und zur Befestigung locker gewordener Zähne ausgegeben wird, soll aus 3 Theilen Krausemünze, 2 Theilen Salbei, 4 Theilen rothem Sandelholz, 40 Theilen Spiritus und 160 Theilen Wasser bereitet werden. (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 43).

13. *Orientalisches Viehheil* von E. v. Walkowski wird als ein Präservativ- und Radical-Mittel für Hausthiere, das Pfund zu 20 Sgr., verkauft und soll eine Mischung von 17 Theilen zerfallenen Glaubersalz,  $\frac{2}{3}$  Theilen Alaun,  $4\frac{1}{2}$  Theil Kreide, 4 Theilen Bockhornsamenpulver,  $1\frac{1}{5}$  Theil Chamillen,  $1\frac{1}{5}$  Theil rothem Sandelholzpulver, 4 Theilen Enzianwurzel und 8 Theilen Roggenmehl seyn. (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 43.)

14. *Mittel gegen Epilepsie* von Fröndhoff betrifft ein mit einer Gebrauchsanweisung und für 3 Thaler (!) verkauftes Amulet: ein flaches, viereckiges,  $1\frac{1}{2}$  Zoll langes und breites Säckchen von grobem Leinen, an dessen jeder Ecke ein langes Band von Baumwolle angenäht worden ist. In dem Säckchen soll sich ein Gemisch von 20 Gran Bernsteingrus, 15 Gran Krebsaugen, 15 Gran rothen Korallen und 15 Gran Pfingstrosensamen als gröbliche Pulver und 7 ganze Pfingstrosensamen befinden. Das Säckchen soll auf der Herzgrube getragen werden etc. (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 43.)

15. *Farine mexicaine, aliment reparateur et hygiénique*, du docteur Bonito del Rio de Mexico ist nach der Untersuchung von Welti (Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1866 S. 50) ein gelbliches, meist nicht besonders feines Mehl (wovon?), welches etwa 6 Procent kleiner und noch deutlich erkennbarer Kügelchen von metallischem Quecksilber beigemengt enthält. Die alleinige Niederlage davon besteht beim Apotheker Rich in Mühlhausen. 1 mexicanisches Pfund oder 15 Unzen davon kosten 4 Francs. Es sollen daraus 40 Mahlzeiten bereitet und von diesen täglich 3 verzehrt werden, wodurch also der Patient täglich ungefähr 30 Gran Quecksilber verschluckt, deren nachtheiligen Folgen keines Commentars bedürfen.

16. *Balsamum vetorinianum*. Zur Erzielung eines dem alten *Vetorinischen Balsam* entsprechenden Präparats gibt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 93) das folgende Recept:

R. Balsami de Tolu	pts. 8
Elemi	pts. 16
Tinct. Arnicae	pts. 128
Spir. V. alcoholisati	pts. 256
Olei Macidis	
„ Lavandul. ana	pts. 5
„ Rorismarini	
„ Iunip. ligni ana	pts. 3
„ Cajeputi	
„ Menth. pip.	
„ Citri	
„ Bergamott.	
„ Salviae	
„ Majoranae	
„ Rutae ana	pts. 1

Solve et misce, dein filtra.

17. *Pilules végétales gourmandes purgatives et depuratives de Cauvin de Paris.* Diese „Cauvin'schen Pillen“ sind von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 121) untersucht worden, und gibt derselbe nach den dabei erhaltenen Resultaten zu ihrer Selbstbereitung die folgende Vorschrift:

R. Gummi-Gutti  
 Rad. Jalapae  
 Aloës ana grana 30.  
 Rad. Rhei grana 10  
 „ Althaeae grana 5  
 Spirit. rectificati q. s.  
 Aquae q. s.

M. f. pil. № 30, quae mucilagine Tragacanthae obductae pervolvuntur in pulvere subtilissimo, miscendo parato e Croco, Radice Rhei et Ligno Santali rubri. Tum pilulae laevigentur.

18. *Hoff'sches Malzextract.* Wie Hoff sein Malzextract in Wien fabricirt, um den Eingangszoll zu umgehen, erfahren wir aus der „Wiener medicinischen Wochenschrift 1864 № 46“ in folgender Art: Er kauft das nöthige Bier von dem Brauer Poppert in Oberschwächat, setzt etwas Bitterkleeextract hinzu und verkauft dann eine 6 Kreuzer werthe Portion für 1 Gulden! Wie hierdurch das Publicum getäuscht und betrogen wird, ergibt sich daraus von selbst.

19. *Encre pour les Dames* gehört zu den Specialitäten des Ci-devant-Pharmaceuten Quesneville, und sie ist nichts anderes als eine Lösung der löslichen Jodstärke (Jahresb. für 1851 S. 127) in Wasser, welche namentlich Damen zum Schreiben ihrer Liebesbriefe gebrauchen; die Schriftzüge verschwinden natürlich von selbst in einer Zeit von 4 Wochen, und daher sind sie dann auch einem etwaigen Missbrauche entzogen, und der Liebhaber ist nun ohne Documente und verlustig des Anspruchs auf frühere Besitztitel von dem Herzen seiner Amourette. Auch entbinden die mit dieser Tinte unterschriebenen Wechsel nach einer gewissen Zeit von aller Verbindlichkeit (Hager in seiner „pharmac. Centralhalle VII, 382“). — Werden aber die erloschenen Züge nicht wieder blau, wenn man sie auf geeignete Weise in Joddampf halten würde?

20. *Le Beau'scher blutreinigender Kräuterthee* des Hofraths Dr. Brinckmeier in Braunschweig, welcher gegen eben so zahlreiche als ganz verschiedene Uebel angepriesen wird, und wovon 4 Loth in einem blauen Pappkasten 15 Sgr. kosten, ist nach Wittstein (Vierteljahresschrift für Pharmac. XV, 538) ein nachlässig in Speciesform gebrachtes Gemenge von Sennesblättern, Malvenblüthen, Ringelblüthen, Schafgarbenblüthen, Faulbaumrinde, Wasserfenchelsamen, Alantwurzel, Althäwurzel, Angelicawurzel, Guajacholz, Ringelblumenkraut, Scabiosenkraut, Schafgarbenkraut, Tausendgüldenkraut, Enzianwurzel, Löwenzahnwurzel, Queckenwurzel, Süssholzwurzel und Veilchenwurzel. Und

21. *Le Beau'sches Universal-Kräuterpulver* des Hofraths Dr. Brinckmeier in Braunschweig, welches ebenfalls gegen zahlreiche und verschiedenartige Uebel angepriesen wird, und wovon ebenfalls 4 Loth in einem roserothenen Pappkasten für 15 Sgr. verkauft werden, ist nach Wittstein (am angef. O. S. 540) nur eine feiner vertheilte, mit Bittersalz versetzte Wiederholung des vorstehenden Kräuterthee's.

22. G. Traberth's (in Eisenach) *Mittel gegen Zahnschmerz* ist Schwefelkohlenstoff mit einer geringen Menge von Senfö. Das Fläschchen mit etwa 10 Tropfen kostet 15 Gr.! (Aus dem Chem. techn. Rep. 1865. S. 38 in „Pharmaceut. Zeitschrift für Russland IV, 387“).

23. *Extract- Radix* von Schott ist eine Mischung des Safts vom Aconitum oder von der Paris quadrifolia mit Weingeist. Die Flasche mit etwa  $\frac{1}{2}$  Loth kostet  $12\frac{1}{2}$  Sgr. (Dasselbst S. 387).

24. *Königstrank*. Diese bereits so viele Reden veranlasste Universal-Medicin des Hygieisten Jacobi (Jahresb. f. 1865 S. 202) enthält nach Innhauser in Wien (am. angef. O. S. 387) Apfelwein, Tamarinden-Abkochung, Rhabarber und Stärkesyrup, und hat Derselbe aus sicherer Quelle noch erfahren, dass Jacobi dazu Syrupus Rubi Idaei und Rhamni catharticae verwendet.

25. *Mayer's weisser Brustsymp* ist nicht, wie im Jahresber. für 1859 S. 184, mitgetheilt wurde, ein blosser Sympus simplex, sondern (am angef. O. S. 387) derselbe mit etwas Rettigsaft vermischt. Auch soll der

26. *Wundersaft*, welchen Koch in Berlin verfertigt und ausgiebt, nur dieselbe Mischung betreffen.

27. *Bruchpflaster* von K. Menet in Gais ist (am angef. Ort S. 387) eine aus Wachs, venetianischem Terpenthin und Elemi bereitete, auf Maschinenpapier ausgebreitete und mit dünner Gaze überdeckte Pflastermasse, und das

28. *Krüsi-Altherr's Bruchpflaster* dagegen ein aus Fichtenharz und Terpenthin hergestelltes Harzpflaster.

29. *Hamburger Thee* von Frese & Comp. in Hamburg ist (am angef. O. S. 387) eine Mischung von 8 Theilen Sennesblättern, 3 Theilen Manna und 1 Theil Coriandersamen, von der 6 Loth in einem mit Wachspapier ausgefütterten Papierbeutel 15 Sgr. kosten (und welche also mit Wasser ausgezogen eine eben so theure als verfehlte Art vom Wiener Trank gibt).

30. *Hypnophor* von Dr. Lacroix, welcher von Pönicke in Leipzig als ein Mittel gegen Schlaflosigkeit, die Flasche mit  $\frac{1}{4}$  Pfund zu 1 Rthlr. verkauft wird, ist (am angef. O. S. 388) ein mit Cochenille rothgefärbter und sowohl mit Weinsäure angesauerter als auch mit Himbeersaft versetzter Sympus simplex.



31. *Oberläuter's Zahntropfen* betreffen (am angef. Ort S. 388) eine spirituöse Lösung von Birkentheer und Fichtentheer. Ein kleines Fläschchen davon kostet 5 Sgr.!

32. *Tanninöl* von Ch. Gaillard in Paris ist (am angef. Ort S. 388) eine Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Theil Gallusgerbsäure und 40 Theilen Ricinusöl in 60 Theilen starkem Weingeist.

33. *Londoner Glycerin-Seifenpulver* (Harper Twelvetreets Glycerine Soap Powder) ist (am angef. O. S. 388) ein weisses aus 5 Theilen Seife, 55 Theilen Soda, 5 Theilen Wasserglas und 34 Theilen Wasser bestehendes Pulver, von dem 1 Loth  $1\frac{1}{4}$  Sgr. kostet.

34. *Harlemmer Tropfen* sind nach „L'Union pharmaceutique 1866 p. 35“ eine Mischung von Oleum Petrae, Oleum animale Dipelii und Spiritus camphoratus zu gleichen Theilen.

35. *Gichtwein* des Dr. Müller in Coburg ist nach dem „Industriell. 1865. 34“ ein schlechter Wein, dem man auf  $1\frac{1}{2}$  Pfund in einer Flasche etwas Brechweinstein und Meerzwiebelauszug zugesetzt hat. 3 bis 4 Flaschen davon werden für 8 bis 20 Gulden gegeben.

36. *Feytona* als bestes Mittel gegen Zahnschmerz, wovon etwa  $1\frac{1}{2}$  Drachme 27 Kreuzer kosten, besteht nach den „Industriell. 1866. 26“ aus einer Lösung von 1 Theil Campher in 2 Th. Cajeputöl und 4 Th. Chloroform mit einigen Tropfen Nelkenöl.

Hager hat ferner in seiner „Pharmaceutischen Centralhalle VII, 249–256) eine alphabetische Uebersicht der zahlreichen Geheimmittel aufgestellt, deren Besprechung in den von ihm und von Jacobson redigirten Industrieblättern vom 1. July 1864 bis 1. July 1866, also im Laufe von 2 Jahren, zerstreut aufgenommen worden ist, und deren Untersuchung mit wenigen Ausnahmen von ihm selbst herrührt. Ich will hier nur daraus diejenigen vorführen, deren Bedeutung noch nicht in den vorhergehenden Jahresberichten und im Vorhergehenden dieses Berichts aufgenommen worden sind:

a. *Acetine* gegen Hühneraugen ist nur ein mit Fuchsin schwach gefärbter Acetum concentratum, von dem 1 Loth 10 Gr. kostet (vergl. Jahresb. für 1865 S. 203).

b. *Cocapillen* des Dr. Sampson in New-York. № 1 betreffen 85 Stück aus Cocaextract und Cocapulver bereite und mit Lycopodium bestreute 1grünige Pillen, und № 2 dagegen 50 Stück zusammen 80 Gran wägende und mit Lycopodium bestreute Pillen, die aus derselben Masse mit 35 Gran Eisenpulver bestehen. Jene Anzahl der beiden Pillenarten kostet 1 Rthlr.

c. *Anodyn*, Berliner, ein Mittel gegen Rheuma, Zahnschmerzen etc., ist eine Mischung von 10 Tropfen Thymianöl, 30 Tropfen Rosmarinöl und 1 Bohne gross Campher und  $3\frac{1}{2}$  Loth Spiritus und  $\frac{3}{4}$  Loth Ammoniakliquor, von der 8 Loth 1 Rthlr. kosten.

d. *Anthosenz* von Dr. Hess in Berlin, ist eine mit Alkanaroth gefärbte Mischung aus 1 Theil Ananasäther, 2 Th. Palmarosaöl und 4 Th. Nelkenöl mit 50 Theilen Spiritus.

e. *Augenheilmalsam*, vegetabilischer von Reichel in Würzburg, betrifft eine aus 5 Theilen Opium, 5 Theilen Quecksilberoxyd, 2 Th. Campher und 52 Theilen Wachssalbe hergestellte Mischung, von der  $\frac{1}{4}$  Loth in Kalbsblase eingeschlossen 1 Thaler kostet.

f. *Augenwasser* des Dr. White wird erhalten, wenn man 4 Stück Nelken, eine Erbse gross Zimmet, 2 Theelöffel voll Rosenwasser, 1 Tropfen Essigsäure und 10 Tropfen Arnicatinctur 1 Stunde lang digerirt und in dem Filtrat eine Erbse gross Zinkvitriol auflöst.

g. *Bandwurmmittel* des Dr. Stoj in Wien, besteht in einem brieflichen Rath, Koussou und, wenn diese nicht hilft, Granatwurzel anzuwenden, gegen Einsendung von 5 Thalern.

h. *Barterzeugungspomade* von Royer et C. in Berlin, ist eine Mischung von 1 Theil gepulverter rother China mit 15 Theilen wachshaltiger Haarpomade.

i. Kirchhoffer's (Kappel bei St. Gallen) *Mittel für Bett-nässer* bestehen 1) aus 30 *Pulvern*, jedes gemischt aus 3 Gran Eisenoxydhydrat, 6 Gran Mutterkorn und  $\frac{1}{2}$  Extractum nuc. vomicar., und 2) einer *Einreibung*, bestehend aus 4 Unzen Spiritus Serpylli, 2 Unzen Tinct. nuc. vomicar. und  $\frac{1}{2}$  Unze Ammoniakliquor.

k. *Blankenheimer Thee* oder *Gesundheitskräuter* von Lieber. Betreffen beide die Galeopsis grandiflora in Speciesform.

l. *Blattacidium* oder *Mottentod* von Macks ist eine Mischung von 3 Th. Campher, 1 Th. Lavendelöl, 1 Th. Spicköl, 1 Th. Terpenthinöl, 2 Theilen Benzin und 32 Theilen Spiritus.

m. *Blutreinigungsthee* von Köller in Graz, besteht aus 32 Theilen Sennesblätter, 10 Th. Guajacholz, 8 Th. Wacholderholz, 8 Th. Hauhechelwurzel, 8 Th. Quecken, 8 Th. Löwenzahnwurzel, 8 Th. Cichorienwurzel, 3 Th. Ellernrinde, 2 Th. Sassafrasholz und 5 Th. Sternanis, grob zerschnitten und viel Staub und Wurmfras enthaltend.

n. *Bruchbalsame* von Dr. Tanzer: *Nº 1* eine Mischung von 1 Th. Rosmarinsalbe, 1 Th. Muscatbalsam, 1 Th. rothem Johannisöl und 1 Th. gelbem Wachs mit 5 Th. Fett; *Nº 2* ein unegales Gemisch von 50 Th. Muscatbalsam, 10 Th. Talg und 10 Th. Butter, zusammengeschmolzen und mit 25 Th. starker Kalilauge vermischt, und *Nº 3* eine Mischung von Th. Rosmarinsalbe, 2 Theil. Lorbeeröl, 6 Th. rothem Johannisöl, 3 Th. Wachs, 4 Th. Muskatbalsam,  $\frac{1}{2}$  Th. Myrrhentinctur,  $\frac{1}{2}$  Th. Aloetinctur und  $\frac{1}{4}$  Th. Opiumtinctur, zusammengeschmolzen und erhitzt bis zur Verflüchtigung des Alkohols.

o. *Brüche*, Heilung derselben ohne Medicin, Operation und Schmerzen vom Chemiker Lavedan, ist eine Pelotte, innen mit Zink und Kupferblech, in welche öfter eine Lösung des Poudre electrochimique (Kochsalz) eingetröpfelt wird.

p. *China-Eisensyrup* von Grimault. Eine Lösung von 1 Theil Ferro-Ammonium pyrophosphorico-citricum in 22 Th. Wasser gelöst, filtrirt und mit 40 Th. Zucker und 4 Th. Tinct. Chinae rubr. zum Syrup bearbeitet. Statt des 1 Theils von dem Eisendoppelsalze kann man auch  $\frac{2}{3}$  Theile Ferrum pyrophosphoricum,

$\frac{1}{3}$  Th. Acid. citricum und  $\frac{1}{3}$  Th. Natron pyrophosphoricum auflösen. (Vergl. Jahresb. für 1865 S. 124; 198; 201.)

q. *Chlorodyne* vom Dr. Browne ist eine Mischung von 5 Th. concentrirter Salzsäure, 10 Th. Aether, 10 Th. Chloroform, 10 Th. Tinct. Cannabis indicae, 10 Th. Tinct. Capsici annui, 2 Th. Morphin, 2 Th. Blausäure, 1 Th. Pfeffermünzöl, 50 Th. Zucker, 3 Th. Tinct. Hyoscyami und 3 Th. Tinct. Aconiti. (Vgl. Jahresber. für 1862 S. 216 und für 1864 S. 249.)

r. *Cosmeticum* von Dr. Henry ist eine Lösung von 3 Th. Citronenöl, 1 Th. Bergamottöl, 1 Th. Rosmarinöl und 1 Th. Lavendelöl in 180 Th. Spiritus.

s. *Diamantkitt* ist eine Mischung von 50 Th. Graphit, 15 Th. Bleiglätte und 15 Th. Schlammkreide, mit Leinöl zu einer derben Masse angestossen.

t. *Elixir of Celery* nach Dr. Wilkinson. Man destillirt eine Mischung von 1 Th. Wacholderbeeren, 1 Th. Angelicawurzel und 1 Th. Liebstöckelwurzel mit 12 Th. Spiritus, 4 Th. Rosenwasser, 4 Th. Pomeranzenblüthwasser und der hinreichenden Menge Brunnenwasser, bis 20 Th. übergegangen sind, und vermischt damit 12 Th. gereinigten Honig.

u. *Epilepsie*, Mittel dagegen von Hoisch in Cöln. Eine Mischung von 1750 Th. Provenceröl, 250 Th. Zucker, 15 Th. Pfeilwurzelmehl, 5 Th. Eichenmistelpulver, 5 Th. Florent. Veilchenwurzelpulver und 5 Th. Zittwerwurzelpulver.

v. *Wiedebaach'sches* Epilepsiemittel, von dem Pred. Schlemmüller in Arnsdorf gratis ausgegeben, betrifft 3 Pulver, jedes 1 Theelöffel von zerstoßenen, schwach verkohlten Knochen.

w. *Epilepsiepulver* des Grafen Duplessix-Parseau, ist zu Kohle gerösteter Maulwurf.

x. *Gallen-Mixtur* für Pferde von Barth. Eine klar abgossene Lösung von 8 Th. Holztheer in 92 Th. Oleum Pini.

y. *Gesundheitsblumengeist* von Wald in Berlin. Eine Lösung von 2 Th. Bergamottöl, 2 Th. Lavendelöl, 2 Th. Rosmarinöl, 3 Th. Thymianöl und 1 Th. Krausemünzöl in 500 Th. Spiritus und 5 Th. Tinct. aromatica.

z. *Gesundheitsliqueur*, neuer berliner vom Apoth. Trotz, ein nicht angenehm bitter und gewürzhaft schmeckender Schnaps mit 18 Proc. Zucker.

aa. *Gesundheitsliqueur* von Pavel et Comp. in Berlin. Ist schwedisches Lebenselixir ohne Aloe, dafür mit Rhabarber, und dann mit Zucker und Spiritus zu einem Liqueur verändert.

bb. *Gesundheitszucker Kuchen* von Pavel et Comp. in Berlin. Sind Zuckerplätzen, mit einer concentrirten Rhabarbertinctur und Gesundheitsliqueur besprengt.

cc. *Ratten- und Mäusegift* von Ries Guttmann in Pest ist Phosphorbrei aus Roggen- und Erbsenmehl, zuweilen mit Bleiglätte versetzt, (Jahresb. für 1864 S. 243); und das von Franz Träger in Herdheim ist grob zerstoßener spanischer Pfeffer.

dd. *Glycerin-Eisenliqueur*, Wiener (*Tinctura Ferri phosphorica Viennensis*). Man löst 5 Th. pyrophosphorsaures Eisenoxyd, 15 Th. pyrophosphorsaures Natron und 10 Th. Citronensäure in 250 Th. Wasser und 250 Th. Glycerin, setzt dann 500 Th. Zimmetwasser, 750 Th. Glycerin, 1000 Th. Spiritus, einen zur Tafelconsistenz gekochten Syrup von 600 Th. Zucker und 400 Th. Wasser, 5 Th. Ingwertinctur, 5 Th. Citronenschalentinctur, 5 Th. Galganttinctur und 5 Th. Cardomomentinctur hinzu.

ee. *Hämorrhoiden-Tod* (Alpenkräuterliqueur) von Dr. Fritz. Enthält in 1000 Theilen 1 Th. Gummigutt, 8 Th. Aloe, 250 Th. Zucker und ausserdem Rhabarber, Enzian und Zimmet.

ff. *Catarrh-Brüdehen* von Dr. Müller. Eine Mischung von Zucker und 2 Proc. Salmiak, mit Süssholzextract zu einer bildsamen Masse angestossen, diese mit etwas Sternanisöl und Fenchelöl aromatisirt und zu 1½ Centimeter im Durchmesser haltenden Pastillen geformt.

gg. *Königstrank* von Jacobi in Berlin. Ein durchgeseihtes Gemisch von 20 Th. Apfelwein, 3 Th. Kartoffelstärkesyrup, 1 Th. Gummi arabicum und 1 Th. Pflaumenmus, versetzt mit einigen Tropfen Elixir Proprietatis Paracelsi. (Vergl. S. 371.)

hh. *Kräuterbier* von Emmering in Berlin. Dazu werden 2 Th. Hufslattig, 2 Th. Gundermann, 2 Th. Ehrenpreis, 2 Th. Lachenknoblauch, 2 Th. Lakriz und 2 Th. Darmmalz mit 100 Th. heissem Wasser infundirt, und der colirte Auszug mit 200 Th. gewöhnlichem Braumbier und 1 Th. Salmiak versetzt.

ii. *Kräuterbrustsyrup* von Dietze in Grimma. Eine Lösung von 13 Loth braunem Farinzucker in 10 Loth Eibischthee.

kk. *Universalkräuteresenz* von Dietze in Grimma. Ein mit Zucker versetzter Auszug von 3 Th. Angelikawurzel, 3 Th. Enzian und 3 Th. Kalmus, 3 Th. bitteren Pomeranzen und 3 Th. Wermuth mit 240 Theilen eines gewöhnlichen Schnapses.

ll. *Heilkräutereextract* von Morawitz. Ist gereinigter Honig mit einer geringen Menge eines concentrirten Auszugs von Mohnkapseln, Bittersüsstengeln, Gundermann und Dreiblatt.

mm. *Kräutersaft*, steyerscher, vom Apoth. Purgleitner in Graz, ist Kartoffelstärkesyrup.

nn. *Lebensessenz*, schwedische, aus dem Inseraten-Comptoir in Leipzig, ist das gewöhnliche Elixir ad longam vitam.

oo. *Leberleiden und Wassersucht*, neues Heilverfahren derselben von Dr. v. Ness in Altona. Betrifft nach Mirus einen Thee aus 24 Th. Hagebuttensamen (vergl. Jahresber. für 1847 S. 123), 48 Th. Baldrianwurzel, 8 Th. Pfeffermünze und 55 Th. Polygonum aviculare.

pp. *Leberthran* von Baschin. Dazu werden 100 Theile eines hellen Leberthrans mit 2 Th. Natronlauge von 1,3 spec. Gew. durchgeschüttelt, verschlossen 8 bis 14 Tage ruhig stehen gelassen und filtrirt. (Vergl. Jahresb. für 1863 S. 187.)

qq. *Leberthran*, organisirter, ist klarer Dampfleberthran. (Vgl. Jahresb. für 1861 S. 175 und diesen Bericht S. 311.)

rr. *Leimpulver*, vegetabilisches, von Hochstetter ist nach Giese schlechte Kartoffelstärke.

ss. *Löwenzahnexttract* von Petrikowsky in Berlin. Ist eine Mischung von 100 Theilen Kartoffelstärkesyrup, 50 Th. Honig, 2 Theil. Lakrizensaft, 3 Th. Salpeter und 3 Th. Salmiak.

tt. *Lungenschwindsucht* wird naturgemäss (gegen Einsendung von 2 Rthlr.) ohne innere Arznei geheilt. Addr. W. 25 post restante Heidelberg. 2 Recepte: 1) zum Einreiben in die Brust 2 Unzen stinkendes Thieröl. 2) Zum Einreiben in die Brust bei starkem Husten 3 Mal täglich 1 Theelöffel voll von einer Mischung von 6 Drachmen Mandelöl, 1 Drachme Opiumtinctur, 2½ Drachme Citronensaft und 6 Drachmen Mohnkapselsyrup.

uu. *Malzextract* von Hoff. Gewöhnliches Braunbier mit 6 Proc. Kartoffelstärkesyrup und 2 Proc. Zuckercouleur (S. weiter unten S. 380.)

vv. *Harlemmer Oel* betrifft ½ Loth Oleum Terebinthinae sulphuratum für ⅙ Rthlr.

ww. *Ohrenpillen* von Pinter. Eine Mischung von 1 Drachme Empl. fuscum, ½ Drachme Wachs und 5 Gran Campher zu 30 Pillen formirt.

xx. *Restitutor*, Reinhardt'scher, ist nach Wittstein eine Mischung von 40 Th. Zucker, 50 Th. Waizenstärke, 2 Th. Veilchenwurzel und 8 Th. Pflaumenmus.

yy. *Revalenta arabica* s. *La Revalessière* von Dr. Barry ist eine Mischung von Bohnenmehl mit dem Mehl von jungen Erbsen, bis zur schwachen Chamoisfärbung gelinde geröstet.

zz. *Saghalin* oder Glycerinseifenpulver von Heinsius et C. in Stuttgart. Ist eine Mischung von 12 Th. Seife, 66 Th. Soda und 15 Th. kiesel-saurem Natron, mit etwas Ultramarin. (Vergl. Jahresb. für 1864 S. 242.)

aaa. *Stomachin* von Smith. Ein Pulvergemisch aus 30 Th. Zucker, 56 Th. Kartoffelstärke, 12 Th. zuckerhaltiger Gewürzchocolade, ½ Th. Zimetpulver, ¾ Th. Nelkenpulver und ¾ Th. Sandelholz.

bbb. *Schönheits-Maitheu*. *Rosée de Beauté* von F. v. Mizersky in Lemberg. Man fällt eine Lösung von 6 Loth Alaun mit der Lösung von 6 Loth krystallisirter Soda, löst den ausgewaschenen Niederschlag in 3 Loth Acetum concentratum, fügt 4 bis 5 Loth frisch geschlämmten Thon, 2 Loth Glycerin und so viel Wasser hinzu, dass die ganze Mischung 24 Loth beträgt und parfümirt sie mit Eau de Cologne.

ccc. *Tanninbalsamseife* von Hülsberg in Berlin. Ist Cocosnussölseife mit etwas Fichtennadelextract und präparirtem Talkstein versetzt.

ddd. *Gehörinstrument* bei Taubheit des Apoth. Brunner in Troppau (Abrahams Port-voix en miniature à Paris). Ist ein ¾ Zoll langes und strohhalm dickes Röhrchen, am Ende mit einer kleinen muschelförmigen Erweiterung. Kostet 4 und vergoldet 5 Thaler.

eee. *Victoriasenf* von Braun in Deutz. Ist ein guter Mostrich.  
 fff. *Zahnpulver*, chinesisches. Ist sehr fein präparirter Bimstein.  
 ggg. *Zahnschmerzstillendes Zahnmundwasser* von Hückstädt in Berlin. Eine Mischung von 16 Th. Aether, 3 Th. Nelkenöl und 1 Th. Cajeputöl.

hhh. *Zahntinctur* von Prof. Wundram (Tooth-Asche-Drops). Ist eine Mischung von 1 Th. Cajeputöl, 1 Th. Rosmarinöl; 1 Th. amerik. Pfeffermünzöl und  $\frac{1}{2}$  Th. absolutem Alkohol.

iii. *Zahnwolle* von Bergmann. Ist ein fingerlanges und in Stanniol gehülltes Strängchen eines feinen Baumwollendochts.

Endlich so mache ich hier in Betreff der Geheimmittel noch auf das in der Literatur S. 2 unter № 42 angeführte verdienstliche Werk von Wittstein aufmerksam, welches alle bis zum Druck desselben untersuchten Geheimmittel alphabetisch geordnet vorführt und kritisch bespricht, so dass man sehr leicht von der Bedeutung derselben Kenntniss nehmen kann, während man sie sonst nur mit vieler Mühe in den zahlreichen Zeitschriften, worin sie einzeln vorkommen, auffinden kann.

## G. Miscellen.

1. *Polizeiliche Revision technischer Gewerbstätte*. Ueber die Gesichtspunkte, welche bei der Ausübung der seit 1859 im Fürstenthum Schwarzburg-Sondershausen auf Grundlage von „L. Pappenheim's Handbuch der Sanitätspolizei“ gesetzlich eingeführten und periodisch vorzunehmenden sanitätspolizeilichen Revisionen technischer Gewerbstätten bisher maasgebend gewesen sind, und über die dabei gemachten Erfahrungen hat Hirschberg (Archiv der Pharmac. CLXXV, 80—112) einen eben so interessanten als für Apotheker und Aerzte wichtigen Bericht bearbeitet und vorgelegt, auf den ich auch hier aufmerksam machen zu müssen glaube, weil ich ihn in seiner Ganzheit, worin er gelesen und in vielleicht auch anderswo nicht ausbleibenden Fällen benutzt werden muss, wegen des Umfangs nicht abdrucken lassen kann.

2. *Gazeolum*. Mit dem Namen *Gazeol* bezeichnen Graf de Maillard und Burin de Buisson (Hager's Pharmac. Centralhalle VI, 333) ein Gemisch, welches bei seiner Verdunstung dieselben Gase entwickelt, wie diese in den Epurateurs (Reinigungskästen) der Leuchtgas-Fabriken auftreten, und deren Einathmen zur Heilung von Leiden der Respirationsorgane von französischen Aerzten ausserordentlich wirksam befunden worden ist. Da nun aber das Gasgemisch, welches in jenen Epurateurs auftritt, sehr verschieden seyn kann, je nach den Materialien, woraus man das Leuchtgas herstellt, dasselbe also ganz wirkungslos und selbst auch schädlich seyn kann, so haben Maillard und Buisson die Be-

Wie auch die Dämpfe von dem, nach dem Erhitzen an der oberen Spitze, von selbst schlangenartig aufschwellenden Kegel sehr giftig seyn müssen, kann man daraus abnehmen, dass sie, wenn das Experiment damit unter einer Glasglocke geschieht, die inneren Wände derselben mit metallischem Quecksilber grau beschlagen.

7. *Gluten glycerinatum*. Puscher hatte in den Mittheilungen des Gewerbevereins in Nürnberg eine Mischung von  $\frac{3}{4}$  Tischlerleim mit  $\frac{1}{4}$  Glycerin als sehr vortheilhaft zu verschiedenen Zwecken empfohlen, die aber Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 150) für etwas schon Bekanntes erklärt, indem man eine solche Masse schon zu Buchdruckerwalzen verwandt habe. Eine solche Mischung ist nämlich nach dem Trocknen nicht, wie der Leim bekanntlich allein, spröde und zerspringt daher beim Biegen nicht. Puscher empfiehlt sie als Unterlage für Leder, zur Herstellung einer künstlichen Knochenmasse, zur Bereitung einer Masse für Globen, zur Erzielung einer zweckmässigen Geschmeidigkeit des Pergaments etc. etc. Auch kann man mit derselben eben so, wie mit Caoutchouc, Bleifederstriche auslöschen.

8. *Vesuv-Thee* ist, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 382) mittheilt, eine ähnliche aber weniger gefährliche Spielerei, wie die Pharaoschlangen, indem sie eine Mischung von einfach- und zweifach-chromsaurem Ammoniumoxyd betrifft, welche, wie schon Böttger gefunden hat, nach dem Erhitzen bis zum Entzünden an einem Punkte von selbst fortfährt; mit lebhafter Feuererscheinung zerstört zu werden und dabei grünes Chromoxyd in Gestalt einer voluminösen und im Ansehen dem zusammengerollten grünen chinesischen Thee frappant ähnlichen Masse zurückzulassen. Damit nun Jeder dieses ganz interessante Schauspiel mit der Mischung selbst aufführen kann, wird derselben beim Verkauf ein dazu geeigneter kleiner gestielter Löffel beigegeben. Das dabei zurückbleibende grüne Chromoxyd ist zwar gerade nicht giftig, das chromsaure Ammoniumoxyd dagegen aber in einem ziemlich starken Grade.

9. *Zuckercouleur* ist eine fast geschmacklose, zum Färben des Biers und Essigs sehr beliebt gewordene Flüssigkeit, deren Bereitung bisher geheim gehalten wurde. Sie soll nach Assmuss (Deutsche Industriezeitung 1866 № 23) erhalten werden, wenn man eine Mischung von 1 Theil kohlensaurem Ammoniak, 1 Theil Wasser und 20 Theilen Traubenzucker kocht, bis sie eine dunkelbraune Farbe angenommen hat (vergl. auch das Werk S. 3 unter № 59).

10. *Glyconine* s. *Vitellum glycerinatum* Sichel. Ist eine im Mörser durch Zusammenreiben hergestellte Mischung von 4 Theilen Eigelb und 5 Theilen Glycerin. Dieselbe hat das Ansehen von rohem Honig, und soll sich selbst bei einem 3 Jahre langen Aufbewahren nicht verändern (Journ. de Pharmac. et de Chem.)

11. *Vitellum glycerinatum opiatum* ist nach Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 397) eine innige Mischung von 5 Drachmen

Glycerin,  $\frac{1}{2}$  Drachma Tinct. Opii simpl. und 1 Drachma Wasser mit 1 Eidotter. Ein linderndes Mittel bei frischen Brandwunden.

12. *Cauterium in bacillis. Brennstifte.* Zu diesen ähnlich wie Moxen gebräuchlichen Brennstiften theilt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 258) die folgende Vorschrift nach Bretonneau aus dem „Repertoire de Pharmacie“ mit:

R. Carbonis ligni	pts. 40
Kali nitrici	pts. 3
Tragacanthae	pts. 10

Pulveratas misce cum Aquae pts. 48 vel q. s., ut fiat massa pilularis, ex qua formentur bacilla longitudinis centimetr. decem, quae siccantur.

13. *Verhalten der Gerbsäure gegen Jod.* Eine frühere Angabe von Debaucque (Journ. de Pharm. d'Anvers, 1851 p. 137), in Folge welcher man mit 2 Gran Gerbsäure bis zu 10 Gran Jod in 6 Unzen Wasser und mittelst 1 Unze Pomeranzenschalensyrup wegen dessen Gerbsäure-Gehalts 5 bis 6 Gran in einer Mixtur von 4 bis 5 Unzen zur Lösung bringen könnte, hat Koller (N. Jahrbuch für Pharmac. XXV, 206) zu Versuchen veranlasst, um zu erfahren, wie sich Jod zu der Gerbsäure verhält und wie viel Gerbsäure die Pomeranzenschalen enthalten.

Die Gerbsäure in den Pomeranzenschalen bestimmte er nach den 3 Methoden von Hammer, Mittenzwei und Gerland (Vergl. S. 13), und er fand den Gehalt an derselben darin nach H. = 0,1916, nach M. = 0,3843 und nach G. = 0,0534 Procent, also sehr ungleich und sehr deutlich die ungleichen Leistungen der Methoden ausweisend.

Bei den Versuchen über die Beförderung der Löslichkeit des Jods durch Gerbsäure in Wasser fand Koller zunächst, dass bei  $+ 12^{\circ}$  zur Lösung von 1 Gran Jod in 450 Gran Wasser 3,29688 Gran reiner Gerbsäure erforderlich sind, und dass diese Lösung eine Zeit von 2 Tagen bedarf, indem sie alle Farbentöne von hellweingelb bis dunkelgoldgelb durchläuft.

Dagegen löst sich bei einem so gelinden Erwärmen, dass sich kein Jod verflüchtigt, 1 Gran Jod in 240 Gran Wasser schon mit Hülfe von 0,01562 Gran Gerbsäure.

Verreibt man Soda mit Jod fein ab, so bekommt das Gemisch einen Stich ins Gelbe, und Wasser löst daraus die Soda und nur so wenig von dem Jod auf, dass die über dem ungelösten Jod stehende Flüssigkeit nur sehr schwach rosafarbig erscheint. Setzt man nun (wenn man 2 Drachmen Soda und  $\frac{1}{2}$  Gran Jod verrieben und zur Lösung 3 Unzen Wasser angewandt hatte)  $\frac{1}{2}$  Gran Gerbsäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün, und darauf löst sich bei  $+ 17^{\circ}$  der  $\frac{1}{2}$  Gran Jod in Zeit von 10 Minuten völlig auf.

Die Lösung des Jods wird also durch Gerbsäure befördert, besonders in einer gewissen höheren Temperatur, auch scheint dieselbe ausserdem noch durch gewisse vorhandene Körper, wie z. B.



vorhin durch Soda, noch mehr befördert zu werden. Aber Zucker befördert sie nicht und wirkt derselbe dabei vielmehr hinderlich.

Koller folgert daraus die Richtigkeit der Angaben von Debauque, dass also die Gerbsäure der Pomeranzenschalen, und nicht der Zucker des Syrups, es ist, wodurch die Lösung des Jods befördert wird.

Diese Beförderung dürfte aber doch wohl nur so zu verstehen sein, dass Jod und Gerbsäure eine chemische Wechselwirkung zu leichter löslichen Verbindungen des Jods begehen, und dass also das letztere nicht mehr als freies Jod in der Lösung vorhanden ist, zumal die Lösung ganz bedeutend durch Wärme unterstützt wird. Worin diese chemische Wechselwirkung besteht, hat aber Koller nicht verfolgt, so wie er auch nicht angegeben hat, welche Art von Pomeranzenschalen von ihm angewandt wurde, und wie sich deren Gerbsäure zu der der Galläpfel verhält, worin allerdings eine schwierige Aufgabe besteht.

14. *Kirschbranntwein* ist nach Desaga (N. Jahrbuch für Pharmac. XXVI, 216) dann echt, wenn er mit geraspeltem Guajacholz eine schön indigoblaue Färbung hervorbringt, die erst nach einer Stunde wieder verschwindet. Ein künstlicher, aus Bittermandelöl, oder Kirschlorbeerwasser, oder durch Digestion von zerstoßenen Kirschsteinen mit Weingeist hergestellter Kirschbranntwein erzeugt mit dem Guajacholz nur eine gelbliche Färbung, und Desaga ist daher der Ansicht, dass der auf das Guajacholz oder vielmehr dessen Bestandtheile wirkende Körper erst bei der regelrechten Bereitung des Kirschbranntweins durch die Wärme bei der Destillation erzeugt werde. (Vergl. Jahresb. für 1864 S. 255.)

15. *Aqua Vitae stomachica cujavica* nennt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 274) die in Cujawien beliebte

*Kujawische Magenessenz* des Weil. Apothekers Hoyer in Inowracław, welche jetzt auch gegen Cholera empfohlen wird, und er gibt dazu die folgende Vorschrift:

R. Pom. Aurant. inmat. pts. 8  
 Cortic. Aurant. expulp. pts. 3  
 Rad. Gentianae  
 Rad. Zedoariae  
 Rad. Galangae  
 Cass. cinnam. ana pts 2  
 Caryophylli  
 Herb. Card. bened.  
 Herba Melissa  
 Herb. Centaur. min  
 Cardam. min ana pts 1/2  
 Sem. Anisi stell. pts. 1  
 Sem. Foeniculi pts. 1/2  
 Contusis concisisque affunde  
 Sp. V. rectificatiss. pts. 200  
 Aquae destillat. pts. 60

Digere per aliquot dies, dein exprime.

Liquori admisce

Syrup. Sacch. candid. pts. 80

Aquae destillatae pts. 240

Diese Essenz ist bereits in die Hände der Liqueur-Fabrikanten übergegangen. Hoyer hat die Vorschrift früher öfter verändert und z. B. auch Rhabarber zugesetzt.

16. *Aqua stomachica senatrix* s. *Aqua vitae roborans brunsvicensis* wird, wie Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 354) mittheilt, nach der folgenden Vorschrift erhalten:

R. Tinct. Aurant. cort.

Tinct. Chinae comp.

Tinct. aromaticae ana Unc. 1

Alkoh. Vini p. sp. 0,845

Syrupi simpl. ana Unc. 12

Aquae destill. Unc. 6

m. D.

Die Tincturen dazu müssen nach der Ph. boruss. bereitet worden sein. — Die Mischung ist demnach viel mehr ein Liqueur, als ein Wasser.

17. *Cholera-Präservativtropfen* des Dr. Levisieur in Posen werden nach folgendem Recept (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 294) bereitet:

R. Tinct. aromat. acid. Scrup. 1

Aetheris acet. Scrup. 2

Spir. V. rectificatiss. Drachm. 1

Camphorae quantum solvi potest.

D. S. In der Zeit der Cholera-Epidemie bei dem geringsten Unwohlsein 2 bis 4 Tropfen auf Zucker zu nehmen.

18. *Russische Cholera tropfen*. Für in Russland häufig angewandte *Cholera tropfen* theilt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 309) die Original-Recepte von Thielmann und von Inosentzoff mit:

a) *Thielmann'sche Tropfen*:

R. Vini Ipecacuanhae

Essent. Menth. pip. ana Drachm. 3

Tinct. Opii croc. Drachm. 1

Tinct. Valerian. aeth. Drachm. 4.

m. D.

Die Essentia Menthae piperitae ist eine Lösung von 1 Theil Pfeffermünzöl in 7 Theilen Alkohol von 0,810 spec. Gew.

b) *Inosentzoff'sche Tropfen*:

R. Tinct. Rhei spir. Unc. 2

Tinct. Valerian. aeth.

Tinct. Castorei canad.

Tinct. Opii simpl. ana Drachm. 2

Essent. Menth. pip.

Liq. anod. m. Hoffm. ana Drachm. 3  
 Extr. nuc. vomic. Gran. 1  
 Olei Menth. pip. Gutt. 12  
 m. D.

19. *Hallogenin* ist ein Mittel zur Verhütung des Ansetzens vom sogenannten Kesselstein, welches Fiermann in Berlin verfertigt, und welches nach Graeger (Polyt. Centralblatt 1866 S. 1151) nur Salmiak ist mit 8 Proc. Catechu oder Kino und Schmutz. In Folge des Verkaufspreises (10 Gr. à Pfund) bringt also Fiermann damit den Salmiak 3 Mal so theuer an den Mann, wie dieser sonst kostet. — Auf Kupfer und Messinggefäße dürfte dieses Mittel aber doch wohl schädlich einwirken.

20. *Gerstenmalzkeime*. Die Keime des Malzes von *ungarischer* (a) und von *niederbairischer* (b) Gerste, welche dem Biere sowohl eine dunklere Farbe als auch herben und kratzenden Geschmack ertheilen, und welche daher von dem Malz entfernt werden, um sie als Viehfutter oder zum Dünger zu verwerthen, sind von Lermer (Polyt. Centralblatt 1866 S. 258) chemisch auf ihre Bestandtheile untersucht worden, und er bekam daraus nach Procenten aus

	a:	b:
Stickstofffreie Substanzen	49,97	65,71
Stickstoffhaltige Substanzen	32,40	18,10
Wasser	10,72	10,00
Aschenbestandtheile	6,91	6,19

Die Keime der ungarischen Gerste (a) hatten 11 und die der niederbairischen (b) nur 6 Tage zu ihrer Entwicklung gebraucht, und merkwürdig erscheint es, wie sich das relative Verhältniss der stickstofffreien Substanzen zu den stickstoffhaltigen so ungleich herausstellt. Ähnlich verschieden zeigten sich auch die Aschenbestandtheile, welche nach Procenten gaben von

	a:	b:
Kali	22,53	35,02
Natron	3,44	1,86
Kalkerde	4,33	2,75
Talkerde	3,73	3,14
Thonerde	1,06	0,45
Eisenoxyd	1,72	2,25
Chlor	6,82	8,00
Schwefelsäure	2,48	3,33
Phosphorsäure	29,21	30,64
Kieselsäure	24,43	12,30
Kohlensäure	0,91	

Bei der speciellen qualitativen Untersuchung auf die darin vorkommenden organischen Körper fand er a) folgende *organische Säuren*:

Apfelsäure.	Ameisensäure.
Essigsäure.	Bernsteinsäure.
Milchsäure.	Citronensäure.

Propionsäure.	Eine fette Säure.
Oxalsäure.	Eine Gerbsäure.

und ausserdem noch *Asparaginsäure*, welche Lermer aber als bei der Analyse aus dem im Nachfolgenden erwähnten Asparagin entstandenes Product betrachtet. Die Gerbsäure war eine eisen-grünende. Von b) *indifferenten Körpern* fand Lermer endlich in den Keimen:

Asparagin.	Grünen Farbstoff.	Zucker.
Cholesterin.	Fettes Oel.	Harz.
Bitterstoff.	Gummi.	Wachs.

21. *Kitt zum Befestigen und luftdichten Verschliessen von Glas, Porcellan, Metall und Holz.* Man schmilzt 1 Theil Wachs, setzt 2 Theile zerschnittene reine Gutta-Percha hinzu, erhitzt und rührt, bis sich beide zu einer gleichförmigen Masse vereinigt haben, gibt nun 3 Theile Siegelack dazu und giesst die damit gleichförmig verarbeitete Masse zum Erkalten auf einen befeuchteten Stein, malaxirt sie mit den Händen und rollt zu Stangen aus.

22. *Eisenkitte.* Sehr hart werdende Kitte für Eisen erhält man nach Schwartz (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 236), wenn man 1) 4 bis 5 Theile trocknen und gepulverten Lehm mit 2 Th. feiner und rostfreier Eisenfeile, 1 Th. Braunstein,  $\frac{1}{2}$  Th. Kochsalz und  $\frac{1}{2}$  Th. Borax vermischt und das Gemisch mit Wasser zu einem dicken Brei anrührt; oder 2) wenn man gleiche Theile Braunstein als feines Pulver und Zinkweiss mit Wasserglas zu einem dünnflüssigen Brei anreibt. Beide Kitte müssen gleich nach der Mischung angewandt werden, indem man die damit bestrichenen Stellen erst durch langsames Anwärmen trocknet und dann bis zum anfangenden Weissglühen erhitzt. Der Kitt widersteht dann sowohl starker Hitze als auch siedendem Wasser.

23. Ein guter *Kitt* zum Einkitten der *Porcellanschalen* in die Ringe eines *Dampfapparats* scheint der von Ricker (Jahresb. für 1862 S. 100) zu sein. Als Antwort auf die in der „Schweiz. Wochenschrift für Pharmac. 1865 S. 319“ gestellte Anfrage.

24. *Remedium Pagliano.* Dazu gibt Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 235) die folgende Vorschrift:

R. Fruct. Rhamni cath. mat. pts. 500  
 contusis adde  
 Scammonii pulver. pts. 45  
 Resin. Jalapae pulv. pts. 15  
 Croci Metallorum pts. 50

Tum sepone tamdiu loco tepido, donec fermentatio finita fuerit. Liquorem exprimendo, colando decanthandoque collectum commisce cum

Liquoris pts. 250  
 paratis ebulliendo evaporandoque e  
 Cort. Cass. Cinnam pts. 150

Radici Rhei	pts. 50
Fruct. Tamarind.	pts. 45
Aquae q. s.	

Pondus mixturae totius exaequet pts. 550. (Vergl. Jahresber. für 1864 S. 243.)

25. *Desinfectionsmittel für Faecalmassen.* Die verschiedenen zur Desinfection von Faecalmassen empfohlenen Mischungen sind von Hager (Pharmac. Centralhalle VII, 270) aufgestellt worden, und zwar mit vorausgeschickten Bemerkungen, wonach die Leistungsfähigkeit derselben zu beurtheilen sey.

Als das beste und billigste Desinfectionsmittel bezeichnet Hager gewiss ganz richtig das *Chlor*, indem es Miasmen und die niederen Vegetationen gründlich zerstört und zwar in Gestalt von Chlorkalk, von dem man 1 Theil mit 20 Theilen kaltem Wasser anrührt und die Mischung sich absetzen lässt, um mit der Flüssigkeit dann mittelst einer hölzernen Spritze die Kloaken auszuspritzen, was man bei einem Aborte für 20 Menschen alle 3—4 Tage mit der Flüssigkeit von  $\frac{1}{2}$  Pfund Chlorkalk wiederholt. Das Desinficiren in einem Zimmer geschieht einfach auf die Weise, dass man in jeder Ecke desselben 1 bis 2 Loth Chlorkalk in einer Tasse ausstellt (denselben aber doch nach Bedürfniss so oft erneuert, als er nicht mehr nach Chlor riecht? Sollte es ferner nicht zweckmässiger seyn, wegen der specif. Schwere des Chlors und wegen der schädlichen Wirkung des Chlors auf die Respirationsorgane den Chlorkalk in den Zimmern, anstatt auf den Boden, an höheren Orten aufzustellen?)

Das *übermangansaure Kali* oder *Natron* würde nach Hager vorzuziehen seyn, weil es weder riecht noch die Luft für das Athmen schädlich macht, wenn es für diesen Zweck nicht noch zu theuer wäre.

Nächst dem Chlor verdienen *schwefligsaures Natron* oder *schweflige Kalkerde* als billig herstellbare Salze alle Beachtung.

Der *Phenyl-Alkohol* (Carbolsäure) wirkt antiseptisch aber nicht desinficirend; er verhindert die faule Gährung. Dem Phenyl-Alkohol schliessen sich Steinkohlentheer und Kohlenpulver an.

Nur *geruchlosmachende*, aber nicht desinficirend wirkende Mittel sind *Eisenvitriol*, *Kupfervitriol*, *Zinkvitriol*, *Eisenchlorür* und *Manganchlorür*; da dieselben jedoch gleichzeitig etwas antiseptisch wirken, so sind sie nicht zu verachtende Bestandtheile von Desinfections-Mischungen, und von solchen sind nun folgende angegeben worden:

1) *Siret'sches Pulver* ist eine grobe Pulver-Mischung von 20 Theilen Eisenvitriol, 1 Theil Zinkvitriol, 36 Theilen Gyps und 1 Theil Holzkohle.

2) *Schür'sches Pulver* ist eine grobe Pulvermischung aus 100 Theilen Aetzkalk, 20 Theilen Holzkohlen, 10 Theilen Sägespänen und  $\frac{1}{15}$  Phenyl-Alkohol.

3) Eine grobe Pulver-Mischung aus 200 Theilen Eisenvitriol, 200 Th. Gyps, 200 Th. Torfgrus, 200 Th. Steinkohlen, 50 Th.

Kalkhydrat und 50 Th. Steinkohlentheer (oder auch 1 Th. Phenyl-Alkohol).

4) Ein grobes Pulvergemisch von 300 Theilen Eisenvitriol 50 Th. Kalkhydrat, 100 Th. Gyps, 50 Th. Holzkohle und 2 Th. rohen Phenyl-Alkohol.

5) Ein grobes Gemisch der Pulver von 100 Theilen Gyps, 100 Th. Lehm und von 100 Th. Chlorkalk.

6) Der Rückstand von der Chlorgasbereitung, welchen man nur mit der 10fachen Menge Wassers verdünnt.

7) Eine Mischung von 1 Theil Scheidewasser, 4 Th. roher Salzsäure und von 20 bis 30 Th. Wasser.

8) *Schdannow'sche Flüssigkeit*, eine trübe und dunkelbraune Flüssigkeit von 1,06 specif. Gewicht, nach Casselmann eine Lösung von einem Eisenoxydulsalz (Eisenchlorür?) in Holzessig.

9) *Puscharow'sche Flüssigkeit*, ein braunschwarzes, kaum saures, syrupförmiges Liquidum von 1,18 spec. Gew., nach Casselmann eine holzessigsäure Eisenlösung mit etwas Zink und vielen Brandharzen.

10) *Elixir Karoly pour les fourrures* ist nach Casselmann eine Lösung von Campher und Phenyl-Alkohol in starkem Spiritus mit einer hellbraunen scharfen Tinctur (Tinctura Pyrethri?)

11) *Eau de Java anti-cholérique* ist nach Casselmann eine Lösung von Campher und Phenyl-Alkohol in Spiritus.

12) *Elixir de St. Hubert pour les chasseurs* ist nach Casselmann eine Lösung von Phenyl-Alkohol in Spiritus.

13) *Phenylin* des Provisors A. Lieven ist nach Casselmann eine Lösung von Phenyl-Alkohol und Eisenvitriol in Wasser.

14) Ein gutes Desinfectionsmittel soll sich (Hager's Pharmac. Centralhalle VII, 280) auch aus den Abfallschnitzeln von Weisseblech der Klempner herstellen lassen, wenn man mit denselben eine Mischung von 1 Vol. englischer Schwefelsäure, 2 Vol. conc. Salzsäure und 6 Vol. Wasser bei  $+ 40^{\circ}$  sättigt, die Lösung nach dem Erkalten mit ihrem doppelten Volum Wasser verdünnt und der Mischung eine Lösung von 1 Theil Campher in 10 Theilen verdünnten Spiritus oder statt derselben etwas Phenyl-Alkohol zusetzt.

### III. Toxicologie.

Von

Dr. Th. Husemann,

Privatdocent der Pharmacologie und Toxicologie in Göttingen.

Da in der unter Redaction der Herren Gurlt, Hirsch und Virchow erscheinenden Fortsetzung des Canstatt'schen Jahresberichtes vorzugsweise die Bedürfnisse des Arztes ins Auge gefasst

sind, hat Herr Med.-Rath Prof. Dr. Wiggers eine gesonderte Ausgabe seines bekannten und für den Apotheker so überaus wichtigen Berichts über Pharmacognosie und Pharmacie veranstaltet und mich ersucht, ein im Interesse der Pharmaceuten gearbeitetes Referat über die Leistungen und Fortschritte auf dem Gebiete der *Materia medica* und Toxicologie demselben als dritten Abschnitt des Berichtes unter der obigen Aufschrift beizufügen. Indem ich dieser Aufforderung entspreche, bemerke ich, dass in meinem Berichte über die genannten Fächer nur solche Facta aufgenommen sind, *welche für Pharmaceuten ein besonderes Interesse darbieten*, und dass z. B. Alles, was die detaillirten physiologischen Wirkungen der Arzneimittel und Gifte angeht, fortgeblieben ist, während andererseits die chemischen Verhältnisse und in specie der Nachweis der Gifte besonders Berücksichtigung gefunden haben.

### A. Anzeige toxicologischer und pharmacologischer Werke allgemeinen Inhalts.

1. Handbuch der klinischen Arzneimittellehre. Von Dr. L. Posner, Sanitätsrath und prakt. Arzt in Berlin. Redacteur der Berliner klinischen Wochenschrift. 8. S. XX u. 799. Berlin 1866. A. Hirschwald.
2. Grundzüge der Arzneimittellehre. Ein klinisches Lehrbuch. Von Dr. Carl Binz, Privatdocent an der Universität Bonn. 8. S. VIII u. 210. Berlin 1866. A. Hirschwald.
3. Kurzer Abriss der *Materia medica*. Ein Repetitorium von Dr. Michael Benedict Lessing. Zweite verbesserte und vermehrte Auflage. 12. S. VI u. 534. Leipzig 1866. Arthur Felix.
4. Note-Book of *Materia Medica*, Pharmacology and Therapeutics. By R. E. Scoresby-Jackson, M. D., F. R. S. E., Fellow of the Royal College of physicians; etc. etc. 8. S. VIII u. 632. Edinburgh 1866. Maclachlan & Stewart.
5. The toxicologist's guide: a new manual on poisons, giving the best methods of manipulation to be pursued for their detection, post-mortem or otherwise. By John Horsley, M. D. etc. etc. Illustrated by coloured and other diagrams. 12. S. 78. London 1866. Longmans, Green & Co.
6. Medicinisch-chemische Untersuchungen. Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie zu Tübingen. Herausgegeben von Dr. Felix Hoppe-Seyler, o. ö. Prof. der angewandten Chemie an der Univ. Tübingen. 1. Heft. 8. S. VI u. 167. Mit 3 lithographirten Tafeln. Berlin 1866. A. Hirschwald.
7. Lehrbuch der pharmaceutischen Technik. Für Apotheker, Chemiker, chemische Fabrikanten, Aerzte und Medicinal-Beamte. Von Dr. Friedrich Mohr, Medicinalrathe etc. etc. 8. S. X u. 566. Mit 470 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Dritte vermehrte und verbesserte Aufl. Braunschweig 1866. Friedrich Vieweg und Sohn.

Ref. erlaubt sich die Aufmerksamkeit der Pharmaceuten insbesondere auf die von Prof. Hoppe-Seyler in Tübingen herausgegebenen medicinisch-chemischen Untersuchungen zu lenken, um so mehr als sie auch in toxicologischer Hinsicht wichtige Arbeiten in sich schliessen, wie dies aus unserem Referate (vgl. die Artikel Schwefelwasserstoff, Phosphor und Salamandra) sich hinlänglich

ergeben wird. In Bezug auf die übrigen Bücher verweist Ref. auf seine kritischen Besprechungen in Götschen's kritischen Blättern und in den Göttingischen gelehrten Anzeigen.

## B. Specielle pharmacologische und toxicologische Arbeiten.

### a. Unorganische Gifte und Arzneimittel.

#### 1. Schwefelwasserstoff.

*Ueber die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf den Blutfarbstoff*, von Prof. Hoppe-Seyler in Tübingen (Medicinisch-chemische Untersuchungen. H. 1. p. 151). Man hat bekanntlich früher angenommen, dass der Schwefelwasserstoff einfach auf das Eisen des Blutfarbstoffes wirke und sich mit diesem zu Schwefel-eisen verbände. Dieses hat Hoppe-Seyler als irrig erkannt, indem er fand, dass bei der Einwirkung dieses Gases auf den Blutfarbstoff (Hämoglobin) viel complicirtere Processe stattfänden. Eine vollständige Zersetzung des Hämoglobins bedingt SH nur bei Gegenwart von Sauerstoff rasch; verdünnte Ofreie oder mit Aetz-ammoniak versetzte Lösungen werden nicht oder erst nach mehreren Tagen vollständig zersetzt. Auf sauerstoffhaltigen Blutfarbstoff (Oxyhämoglobin) macht sich nun die Einwirkung in der Weise, dass zuerst der *locker gebundene O ausgetrieben wird*, was auch in ammoniakalischer Lösung des Oxyhämoglobins und rascher in der Wärme als bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt, nie aber plötzlich geschieht; dann verändert sich in der neutralen Lösung das Hämoglobin so, dass *ein neuer Körper, der weder Hämatin noch Methämoglobin ist, entsteht*. Dies erweist sein Verhalten im Spectralapparate; es bringt nämlich die noch dunkelrothe Lösung sehr deutlich einen Absorptionsstreifen im Roth zwischen C und D (61—80 der Scala) in der Gegend von 67—72 hervor; wird Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, so zeigt die prachtvoll rothe Flüssigkeit einen nach einiger Zeit verschwindenden Streif (bei passender Verdünnung von 65—72, bei starker von 67—70), welchen Zusatz von Schwefelammonium nicht verändert. Methämoglobin oder durch eine Säure zersetzter Blutfarbstoff absorbirt das Licht von 55—65 der Scala am wenigsten und vor 70 erscheint kein Streif; Hämatin in Ammoniak gelöst gibt einen Streif von 70—80, Hämincrystalle von 65—80 und alle Hämatinlösungen geben mit Schwefelammonium behandelt die charakteristischen Zeichen im Grün (86—94 und 102—110). Dieser neue Körper zerlegt sich auch ohne Concurrenz von Sauerstoff durch weitere Einwirkung von SH, wobei sich eine in dünnen Schichten olivengrüne, in dickeren *braunrothe Substanz unter Abscheidung von Schwefel und Albuminstoffen* bildet. Werden letztere entfernt, so giebt die Lösung beim Trocknen eine pechartig glänzende, spröde und pulverisirbare, leicht hygroskopische Substanz, welche *denselben Eisengehalt und*



*einen vierfach grösseren Schwefelgehalt wie das nicht mit SH behandelte Hämoglobin hat.* Vielleicht ist aber der Körper ein Gemenge verschiedener. In wie weit diese spectralanalytischen Resultate bei Behandlung von Hämoglobinlösungen ausserhalb des Körpers für die Diagnose einer Schwefelwasserstoffvergiftung Werth besitzen, muss die Zukunft lehren.

## 2. Jod und Jodverbindungen.

*Ueber das Wesen der Jodvergiftung und eine bequeme Methode quantitativer Jodbestimmung* von Privatdocent Dr. Edm. Rose in Berlin (Virch. Arch. Bd. XXXV. H. 1. p. 12). Bekanntlich sind durch Einspritzungen von Jod und Jodkalium (Lugol'sche Solution) schon manche Todesfälle bei unglücklichen Patientinnen, die an Eierstockwassersucht litten, hervorgerufen. Rose hatte Gelegenheit einen solchen Fall zu beobachten und hat daran eine sehr interessante Studie über Jodvergiftung geknüpft, als deren Hauptergebniss sich eine specifische Wirkung auf den Magen und die Arterien, dagegen Abwesenheit der Wirkung auf Rückenmark und Gehirn ergibt; auch existirt nach Rose ein eigentliches Jodfieber nicht.

Die Affection des Magens durch Jod scheint mit der Ausscheidung dieses Stoffes auf der Magenschleimhaut im Zusammenhange zu stehen und diese ist nach Rose's Untersuchung eine so grosse, dass von den bei der betreffenden Kranken im Eierstockssacke zurückgehaltenen  $2\frac{1}{2}$  Drachmen Jod etwa 1 Drachme durch Erbrechen entfernt wurde und in den ersten Tagen sogar freies Jod im Erbrochenen vorhanden war. *Nach Rose wird stets mehr Jod im Magen ausgeschieden als im Urin.* Mit dieser Jodausscheidung im Erbrochenen verbindet sich eine Ausstossung der Labdrüsen in grosser Masse, wodurch dann natürlich Verdauungsstörungen und Abmagerung entstehen. Die grösste Menge auf einmal ausgebrochenen Jods in Rose's Falle entsprach 4 Gran.

Das Leiden der Schlagadern gibt sich als allgemeiner Starrkampf derselben zu erkennen, wodurch die Arterie hart, der Puls unfühlbar wird; das Herz muss den dadurch dem Vordringen des Blutes in den Gefässen gesetzten Widerstand überwinden, sich deshalb überanstrengen und erliegt der fortgesetzten Anstrengung, wo dann der Tod durch Herzlähmung eintritt.

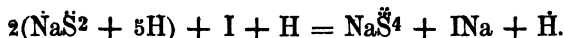
Für den Apotheker, der in den Fall kommen kann, täglich Jodbestimmungen im Harne oder andern Secreten machen zu müssen, scheint das im Wesentlichen durch die Vereinfachung der bei täglich zu wiederholenden Bestimmungen jedesmal wieder nöthigen Vorversuche bequeme Verfahren von Edm. Rose empfehlenswerth zu seyn. Rose hat im Urin nie eine Jodreaction bekommen ohne Zusatz von Salpetersäure oder Chlorwasser (wohl aber, wie schon angegeben, im Erbrochenen). Es wurde deshalb bei der Maassanalyse das Jod erst mit Chlorwasser freigemacht und dann mit Chloroform bestimmt. Das freie Jod und alle seine Chlorverbin-

dungen mit Ausnahme der chlorreichsten, des Jodsperchlorids ( $\text{ICl}_5$ ), färben, wenn sie mit Chloroform geschüttelt werden, dasselbe violettroth. Indem 6 Atome Chlorwasser zur Befreiung des gebundenen Jods und zu seiner Ueberführung in Jodsperchlorid bestimmt der sechste Theil des zu verbrauchenden Chlorwassers den Jodgehalt der zu untersuchenden Flüssigkeit. So wie alles Jod in Jodsperchlorid verwandelt ist, setzt sich das natürlich in einer hermetisch verschlossenen Flasche geschüttelte Chloroform plötzlich nicht mehr violett, sondern hell oder leicht durch Bläschen weiss gefärbt ab.



Selbst bei stark gefärbten Flüssigkeiten ist das sich am Bodensammelnde Chloroform sehr different gefärbt und schlägt dann plötzlich um.

Zu dem nothwendigen Vorversuche, den wechselnden Gehalt des Chlorwassers zu bestimmen, sind zwei Probelösungen erforderlich: eine Jodlösung, die in 1 Ccm. 0,00635 Grm. freien Jods enthält, erhalten durch Lösung von  $\frac{1}{20}$  Th. Jod in 1000 Th. Wasser mittelst Jodkalium, und eine ihr so vollständig entsprechende Lösung von unterschwefligsaurem Natron, bereitet durch etwa  $\frac{1}{10}$  des Atomgewichts des unterschwefligsauren Natrons in 1 Liter, dass sich gleiche Theile bei der Lösung entfärben. 1 Atom freies Jod und 2 Atome unterschwefligsauren Natron zersetzen sich bei Gegenwart von Wasser in 1 Atom tetrathionsauren Natrons und 1 Atom Jodnatrium.



Die Bestimmung des Chlorwassergehalts geschieht nun in der Weise, dass in einem Becherglase ein mittelgrosses Stück Jodkalium in destillirtem Wasser gelöst, die Lösung mit 5 Ccm. das Chlorwasser versetzt und durch einen Ueberschuss der Probelösung des unterschwefligsauren Natrons vom freien Jod entfärbt wird. Dieser Ueberschuss wird dann bestimmt, indem etwas Stärkekleister zugelegt und dann vorsichtig von der Jodlösung zugesetzt wird; sobald der Ueberschuss verschwunden, bringt ein Tropfen die blaue Jodstärkefärbung hervor und wissen wir nach Abzug des Ueberschusses also, wieviel mittelst der 5 Ccm. des Chlorwassers aus dem Jodkalium freigewordenen Jods zu Jodnatrium entfärbt oder wie stark das Chlorwasser ist.

Um die grosse Zersetzlichkeit des Chlorwassers und den während der Analyse wechselnden Gehalt ausser Frage zu bringen, rath Rose die Vornahme der Analyse bei Licht und mehrmalige Bestimmung jeder Flüssigkeit an. Um dem darin liegenden Uebelstand, dass zu langes und heftiges Schütteln mit Chloroform ein unbrauchbares Resultat gibt, indem das rothe Chloroform vermöge Oxydation der organischen Substanzen durch innigere Berührung mit dem Chlorid und Bildung von Chlor- und Jodwasserstoffsäure sich stets wieder entfärbt, zu begegnen, titrirte Rose zuerst eine Probe, und nachdem er daraus die nöthige Zusatzmenge entnommen,

setzte er bei der zweiten Probe ungefähr gleich die ganze Zusatzmenge auf einmal zu.

Die Berechnung ist nun in folgender Weise anzustellen. Es sei *b* die Zahl der verbrauchten Ccm. der Probelösung unterschweifligsauren Natrons, aus dem Niveaudifferenz der Bürette vor und nach Zusatz des Ueberschusses abgelesen;

*c* die Zahl der zur Neutralisirung desselben verbrauchten Ccm. der Jodlösung;

*a* der Gehalt eines Ccm. Chlorwassers, ausgedrückt durch die Gramme Jod, welche ein Ccm. freimacht;

*y* der Gehalt von 100 Ccm. der zu untersuchenden Flüssigkeit an Grammen Jod;

*x* der Verbrauch von Chlorwasser in Ccm. ausgedrückt, welcher nöthig ist, das gebundene Jod in Jodsuperchlorid überzuführen. Da die beiden Probelösungen sich in ihrer Wirkung auf das Gesicht aufheben und entfärben, wird 1 Ccm. der Lösung unterschweifligsauren Natrons 0,00635 Grm. freien Jods entfärben, und ebenso (*b—c*) Ccm., die erforderlich sind, um das von 5 Ccm. Chlorwasser freigemachte Jod zu entfärben, (*b—c*) 0,00635 Grm. Es machen also 5 Ccm. Chlorwasser (*b—c*) 0,00635 Jod frei, 1 Ccm. mithin den fünften Theil; danach ist

$$a = \frac{(b-c) 0,00635}{5} = (b-c) 0,00127$$

Ferner wenn *a* Grm. Jod von 1 Ccm. Chlorwasser freigemacht werden, so sind 6 Ccm. Chlorwasser nöthig, dass freigemachte in Jodsuperchlorid zu verwandeln. Geschieht diese Ueberführung gebundenen Jods in  $\text{JCl}_5$  durch 1 Ccm. Chlorwasser bei  $\frac{a}{6}$  Grm. ge-

bundenen Jods, so tritt sie durch *x* Ccm. bei  $\frac{ax}{6}$  Grm. ein. Es ist schliesslich also

$$y = \frac{ax}{6}.$$

*Toxische Wirkung kleiner Jodkaliumgaben* von Dr. Mecklenburg in Deutsch Crone (Berl. klin. Wehschr. 25). Die Dosis Jodkalium, welche toxische Erscheinungen herbeiführen kann, wird bekanntlich sehr verschieden angegeben; Einige, wie Melsens, halten das Präparat sogar nun giftig, wenn ihm jodsaures Kali beigemengt sei. Zu den von Asmus, Taylor u. A. beschriebenen Fällen, wo Dosen von 4—12 Gr. heftige Intoxication bedingten, bringt Mecklenburg einen neuen, wo heftige Erscheinungen (24 Stunden anhaltende Gesichtsgeschwulst, Jodschnupfen u. s. w.) nach einer Lösung von etwa 10—12 Gran auftraten und einige Tage später nach 5 Gr. wieder in intensiver Weise auftraten; doch geht aus der Mittheilung nicht hervor, ob die Dispensation einer höheren Dosis in Folge eines Irrthums in der Apotheke mit Sicherheit ausgeschlossen ist.

*Tinctura Jodi decolorata als neues Jodmittel*, von N. J. Atkin (Hay's Amer. journ. Oct. 1865. p. 398). Unter diesem Namen wird eine zum äusseren Gebrauch dienende, anfangs braune, aber in einigen Stunden sich entfärbende und dann Stärkemehl nicht bläuende, wohl aber auf gestärkter Leinwand einen Fleck verursachende Mischung von gleichen Theilen Jod und Liq. Ammon. spirituosus verstanden.

### 3. Bromkalium.

Das *Bromkalium* hat, wie die letzten Jahresberichte auf das Deutlichste zeigen, als Arzneimittel einen grossen Aufschwung genommen und gilt jetzt vielen Praktikern als ein ausgezeichnetes Mittel zur Herabsetzung gesteigerter Sensibilität (allgemeines und locales Anästheticum), um Schlaf zu machen (Hypnoticum) u. s. w. Einzelnen hat es seine Dienste versagt. Vielleicht liegt die Ursache davon in einem Umstande, der in der Arbeit über

*Antagonismus des Jods und Broms*, von Const. Paul (Gaz. des hôp. 91) angedeutet ist. Hiernach erregt Jod das Nervensystem, reizt die Haut zur Bildung von Ausschlägen, beschleunigt die Herzthätigkeit und irritirt die Schleimhäute der Nase, des Halses und der Bronchien; Brom dagegen beruhigt das Nervensystem, macht die Haut gefühllos (anästhetisch), ebenso die Schleimhäute, besonders im Halse, setzt die Zahl der Pulse herab und schwächt den Geschlechtstrieb. Ist nun das Bromkalium mit Jodkalium verunreinigt, so kann, wenn dies in erheblichem Grade der Fall ist, entschieden die Wirkung des ersteren beeinträchtigt werden, und nach Const. Paul kommen sogar in Frankreich derartige Verunreinigungen vor, dass man als Resultat derselben Jodvergiftung (Jodismus) erwarten sollte. Diese soll freilich durch die entgegengesetzte Wirkung (Antagonismus) des Broms nach C. Paul's Ansicht verhütet werden.

*Vergiftung durch Inhalation einer verstaubten Lösung von Bromkalium*, von Leon Marcq (L'Union médicale. 71.) Bekanntlich wendet man in neuester Zeit viele Medicamente in der Weise an, dass man Lösungen derselben in einem feinen Strahle auf eine Spitze treibt und sie so in einen feinen Staub verwandelt, der von den Kranken eingeathmet (inhalirt) wird. In dieser Weise wurde auch das Bromkalium von L. Marcq verordnet; der Pat. nahm aber mehr als er sollte, nämlich acht Tage hindurch 2 mal von einer Lösung von  $\frac{1}{2}$  Grm. in 250 Grm. Wasser und bekam danach Appetitlosigkeit, gelbe Hautfarbe, Zittern in den Händen, Unsicherheit in den Beinen, Schwäche, Herzklopfen, Insomnie (Schlaflosigkeit), nervöse Aufregung und einen kleinen Puls von über 100 Schlägen. Solche Erscheinungen, die halb als pharmakodynamisch, halb als toxikologisch erscheinen, zeigen uns auch die mit reinem Bromkalium angestellten

*Beobachtungen über Bromkaliumwirkung an 22 Epileptischen* von Aug. Voisin (Bull. de Thérap. LXXI. p. 97 u. 145), der innerlich

sogar Dosen bis zu 10 Grm. gab und im Verlaufe der Cur Acne (Pustelausschlag), Angina (Halsentzündung), Bromgeruch des Athmens, Abnahme der Kräfte, Abmagerung, Schwäche der Intelligenz, vermehrte Urinabsonderung, Catarrh der Bronchien, in einzelnen Fällen auch Gelbsucht und febrile Erscheinungen beobachtete. Von Wichtigkeit sind Voisin's Untersuchungen in Bezug auf die *Elimination des Bromkaliums*, woraus hervorgeht, dass die Ausscheidung mit Sicherheit durch den Urin und den Speichel geschieht. Die im Urin vorhandene Quantität ist nach mehreren Versuchen des Verfassers nicht immer im Verhältnisse zu der eingeführten Menge des Bromkaliums. Im Speichel scheint es nicht constant aufzutreten. Für die Abscheidung durch die Haut, die Voisin noch annimmt, hat er nur als Wahrscheinlichkeitsgrund das Auftreten der Acne; ebenso vermuthet er wegen der catarrhalischen Affection, die es auf der Nasenschleimhaut, der Schleimhaut der Luftwege und der Augenbindehaut verursachen kann, dass es auch durch diese eliminirt wird.

#### 4. Phosphor.

*Vergiftungsfälle durch Phosphor* sind auch im Jahre 1866 in nicht unbedeutender Anzahl beschrieben worden. Für die Feststellung der tödtlichen Dosis ist vielleicht eine vom Physicus F. E. Kessler in Ohrdruff gerichtsärztlich begutachtete Intoxication von einigem Interesse, wonach ein Kind von 7 Wochen in 3—4 Stunden durch etwa  $\frac{1}{3}$  Gran Phosphor getödtet wurde (vgl. Horn's Vierteljahresschrift f. ger. Med. IV, 2. p. 271). Alexander in Königsberg (Berl. klin. Wochenschrift. 6) beschreibt einen in 5 St. lethalen Fall von Vergiftung eines Erwachsenen mit 2 Unzen Phosphorpasta (etwa 1 Drachme Phosphor) und Lion (Wien. med. Presse. 39) eine günstig verlaufene Intoxication, bei welcher der Kranke nach 60 Zündholzköpfchen ikterisch (gelbsüchtig) wurde und Fäces und Urin im Dunkeln leuchteten.

Auch hinsichtlich der Wirkung des Phosphors ist im verfloßenen Jahre eine grössere Anzahl von Arbeiten erschienen, welche zum Theil auf die auch für den Pharmaceuten wichtigen physiologischen Verhältnisse der in Frage stehenden Substanz sich beziehen, zum Theil aber auch über die Behandlung der Vergiftung weitere Aufschlüsse geben. Wir haben hier zu nennen:

1. *Zur Resorption des Phosphors*, von Th. Husemann und W. Marmé (Nachr. v. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mai 9.) Die vom Ref. in Gemeinschaft mit W. Marmé unternommenen Versuche bestanden darin, dass einerseits ausschliesslich die Lebern, andererseits ausschliesslich das Herz und Herzblut von Thieren, welche mit Oleum phosphoratum, mittelst eines Katheters in den Magen injicirt, bei Hunden und Katzen unter gleichzeitiger Unterbindung der Speiseröhre (Oesophagusligatur) vergiftet wurden, aus der Bauchhöhle, beziehungsweise Brusthöhle, ohne Magen und Gedärme in irgend welcher Weise zu verletzen, herausgenommen, sofort unter angesäuertem Wasser zerkleinert und der Destil-

lation im Mitscherlich'schen Apparate unterzogen wurden. Die dabei erhaltenen Resultate lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: 1) Der Phosphor wird — wenigstens zum Theil — als solcher resorbirt. Bringt man toxische Dosen von Phosphor in Oel gelöst in den Magen ein, so kann man vermittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens den Phosphor als solchen in der Leber constant nachweisen, wenn die Thiere 2—3 Stunden nach der Vergiftung getödtet werden, oder wenn dieselben in Folge der Intoxication rasch zu Grunde gehen. Der Nachweis in der Leber ist sowohl bei Herbivoren (Kaninchen), wie auch bei Carnivoren (Katzen und Hunden) möglich. Die Dosis, deren es bedarf, um positive Resultate in Hinsicht des Nachweises des Phosphors in der Leber zu erhalten, ist eine sehr geringe. Das Leuchten im Mitscherlich'schen Apparate wurde selbst nach der Darreichung von 1 Ccm. concentrirten Phosphoröls bei 5 Stunden nach der Vergiftung getödteten Kaninchen, sowie verschiedentlich nach 2 Ccm. bei in Folge der Intoxication nach 4 Stunden gestorbenen Kaninchen in exquisiter Weise beobachtet. Die Gaben, bei welchen der Phosphor als solcher in der Leber nachgewiesen ist, entsprechen 0,500—0,020 Grmm. Der Nachweis des Phosphors in der Leber gelingt auch dann, wenn die Exenteration (Herausnahme aus der Leiche) erst mehrere (12—20) Stunden nach dem Tode geschieht. In einzelnen Fällen, jedoch nicht constant, zeigt sich beim Zerschneiden der Leber unter  $\text{SO}_3$  haltigem Wasser ein ausgeprägter Phosphorgeruch. 2) Auch im Herzen und dessen Inhalt ist Phosphor als solcher vorhanden. Mittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens wurde er wiederholt bei Thieren, welche nach Darreichung grösserer Mengen Phosphoröls gestorben waren, exquisit nachgewiesen. Der Nachweis des Phosphors im Herzen und dessen Inhalt ist bei Herbi- und Carnivoren möglich. Derselbe gelingt auch dann, wenn die Section des Thieres erst 20 Stunden nach dem Tode stattfindet. — Die abweichenden Resultate früherer Autoren lassen sich aus dem Uebersehen verschiedener Momente von Seiten der Beobachter erklären. So ist, da das Leuchten des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate in sehr verschiedener Weise stattfindet und an den verschiedensten Stellen des Rohres, bisweilen sogar in der Vorlage beginnen kann, grosse Aufmerksamkeit erforderlich, und um ein Uebersehen des Phänomens zu verhüten, ist die Benutzung des Apparates in der von seinem Urheber ursprünglich angegebenen Form am vortheilhaftesten, ferner die Anstellung des Versuches in absolut dunkeltem Raume, sowie eine ganz allmälige Erwärmung des Destillationskolbens und eine hinreichend lange Fortsetzung der Destillation von besonderer Bedeutung.

In Hinsicht der bisher aufgestellten Theorien der Phosphorvergiftung ergeben die Versuche die Unhaltbarkeit derjenigen, welche eine im Magen bis zur höchsten Stufe gediehene Oxydation des Phosphors fordert und aus der dort gebildeten Oxydationsstufe die entfernten Wirkungen des Phosphorismus acutus ableitet. Dass der Phosphor als solcher diese bewirkt, geht aus der nachgewiesenen

Resorption desselben nicht hervor, da seiner Oxydation im Blute kein Hinderniss im Wege steht. Ueberhaupt ist die Phosphorvergiftung wohl ein viel zu complicirter Vorgang, als dass er in einseitigen Theorien, ob der Phosphor als solcher, oder durch seine Oxydationsstufen wirke, eine ausreichende Erklärung findet. Bewiesen aber ist durch die Versuche, dass der Phosphor theilweise als solcher in das Blut übergeht, und hier selbst bei dem Tode der Thiere und mehrere Stunden nach demselben nicht vollständig oxydirt ist. Es mochte dies nicht ganz ohne Werth für die Frage vom gerichtlich chemischen Nachweise sein, indem es möglich scheint, dass bei Vergiftungen mit grossen Dosen Phosphor auch in den Organen Phosphor aufgefunden werden kann, zumal in der Leber.

2. *Zur Theorie und Behandlung der acuten Phosphorvergiftung*, von H. v. Bamberger (Würzb. med. Zeitschr. Bd. VII. Heft I. p. 41). Der Ansicht von Munk und Leyden, dass die acute Phosphorvergiftung zu Stande komme durch die im Magen durch Oxydation des Phosphors entstehende und in dadurch bewirkten Geschwüren im concentrirten Zustande resorbirte Phosphorsäure, tritt Bamberger mit dem Hinweis auf das Fehlen solcher Ulcerationen beim acuten Phosphorismus entgegen. Die Blutdissolution hält er nicht für blosser Wirkung des Phosphors oder seiner Oxydationsproducte, sondern für Folge der mannigfachen Alterationen wichtiger Organe im Laufe der Phosphorvergiftung. Die Untersuchung von Blut, welches bei Lebzeiten Kaninchen, die B. mit Phosphor vergiftet hatte, entnommen wurde, ehe die Organdegenerationen ihren Einfluss auf die Blutbeschaffenheit äussern konnten, zeigten weder makroskopisch noch mikroskopisch abnorme Verhältnisse. B. bestätigte experimentell die Möglichkeit der Diffusion des Phosphors in Dampfform (vergl. den vorj. Bericht) und wies im Diffusate nach der Methode von Scherer Phosphor und ausserdem auch Phosphorsäure nach. Mittelst des Scherer'schen Verfahrens gelang ihm auch der Nachweis des ersteren im bei Lebzeiten entnommenen Blute mit Phosphor vergifteter Kaninchen, das direct unter das Niveau einer concentrirten Lösung von  $\text{MgOSO}_3$  oder  $\text{NaOSO}_3$  geleitet wurde, und zwar mit Sicherheit in demjenigen der Pfortader und unteren Hohlvene, nicht unzweifelhaft in dem der Carotis (Halsschlagader), jedoch auch sehr deutlich in einem Versuche, wo 10 Mgm in Oel gelöst in das subcutane Bindegewebe des Unterleibes und der Brust injicirt waren. Bestimmungen des Fettgehalts des Carotisbluts gesunder, mit Phosphor vergifteter und hungernder Kaninchen ergaben bei den mit Phosphor vergifteten keine Zunahme noch eine erhebliche Abnahme desselben, woraus B. schliesst, dass die Phosphorsteatose nicht durch Ablagerung von dem Blute entzogenem Fette, noch durch Neubildung von Fett aus den Albuminaten des Bluts sich erklären. In Bezug auf die

*Therapie der Phosphorvergiftung* ist B. der Ansicht, dass die Behinderung der Phosphorverdampfung von wesentlichem Nutzen sei. Da durch Lösung von Kupfervitriol Phosphorstückchen zu-

nächst durch Bildung von Phosphorkupfer sich schwarz färben, dann sich mit einer Kupferschicht überziehen, und da dieser Vorgang bei mässiger Erwärmung fast augenblicklich stattfindet, so schlägt B. das *schwefelsaure Kupferoxyd*, und wenn dieses in Folge seiner emetischen Wirkung zu rasch wieder ausgebrochen wird, das *kohlensaure Kupferoxyd* als Antidot bei Phosphorvergiftung vor. Das kohlensaure Kupferoxyd wirkt zwar weniger schnell auf den Phosphor ein, wird dagegen vom Magen in grösseren Dosen tolerirt und erregt kein Erbrechen; setzt man ihm etwas verdünnte Essigsäure hinzu, so erfolgt die Verkupferung rascher. Silbersalze üben einen ähnlichen Einfluss auf Phosphor aus, sind aber ihrer stärker ätzenden Wirkung wegen als Antidot zu verwerfen. B. rath daher folgende Therapie des Phosphorismus acutus an: Zuerst Brechmittel aus Cuprum sulphuricum, dann kleinere Dosen dieses Präparats oder, wenn es nicht vertragen wird, das Cuprum carbonicum zu 4—8 Gran  $\frac{1}{2}$ stündlich, zum Nachtrinken nach letzterem  $\frac{1}{2}$ —1 Esslöffel voll Hausessig mit etwas Wasser, in den Zwischenzeiten zur weiteren Behinderung des Verdampfens und gleichzeitig zur Verhütung einer sich etwa entwickelnden Gastritis ganz kaltes Getränk, Eisstückchen oder Fruchteis, endlich nach Ablauf einiger Stunden zur Entfernung der Giftreste ein weiteres Brechmittel aus Kupfervitriol.

3. *Zur Theorie der Phosphorvergiftung*, von Dr. W. Dybrowsky (Hoppe-Seyler's medicinisch-chemische Untersuchungen. H. I. p. 49).

D. kritisirt zunächst die Ansicht von Munk und Leyden, dass die Phosphorsäure, in concentrirtem Zustande aus Geschwüren des Magens resorbirt, die Erscheinungen der Phosphorvergiftung bedinge, wobei zu den vom Ref. bereits früher gemachten Einwänden (vgl. den vorj. Bericht) noch folgende hinzukommen: Die Angabe von M. und L., dass die von ihnen in das Blut injicirte  $PO^5$ , welche den Tod bedinge, dem Quantum nach dem P entspreche, welcher vom Magen aus den Tod herbeiführen kann, ist irrig; die von M. und L. gebrauchten Dosen  $PO^5$  sind vielmehr erheblich grösser (7—20 mal so gross) als die minimale lethale Dosis des Phosphors bei Verbindung mit Sauerstoff Phosphorsäure bilden würde. Die von M. und L. in den Magen gebrachten Dosen von concentrirter  $PO^5$  wirken derartig ätzend, dass eine Vergleichung mit den Erscheinungen des Phosphorismus nicht statthaft erscheint, und die Injectionen concentrirter  $PO^5$  in das Blut, so dass dieses eine saure Reaction bekommt und die nach Einspritzung jeder andern Säure resultirenden Erscheinungen eintreten, können zur Erklärung der Phosphorvergiftung gar nicht dienen. Die Wirkung der  $PO^5$  und des P auf das Blut in den Versuchen von M. und L. zeigt nicht Identität, sondern wesentliche Differenzen. — Von der Resorption des Phosphors als solchen hat sich Dybrowsky durch Untersuchung des Blutes eines 10 Std. nach Vergiftung mit Oleum phosphoratum durch Verbluten aus der Carotis getödteten Kaninchens und der Lebern von 2 auf dieselbe Weise vergifteten Kaninchen



im Mitscherlich'schen Apparate überzeugt. In Bezug auf das Phosphoresciren der ausgeathmeten Luft gelangte D. zu dem Resultate, dass, wenn man das Phosphoröl durch eine Oeffnung in der Speiseröhre vermittelt des Katheters in den Magen bringt, nach Ligatur des unteren und Vernähung des oberen Theiles des Oesophagus an den Wundrändern sich dies Phänomen viel seltener zeigt, als man gewöhnlich glaubt.

Dass der Phosphor nicht als solcher giftig wirke, glaubt D. aus folgenden Gründen schliessen zu dürfen: Legt man in eine mit defibrinirtem Hundeblute gefüllte gut gestöpselte Flasche einige Stückchen P und verwahrt dies Gefäss 12 Std. lang in einem Wasserbade von 38—40° C. auf, so bildet sich bald ein ziemlich dichter Nebel von Phosphordampf, wobei das Blut dunkler wird und das Blutserum sich färbt; beim Schütteln an der Luft wird es heller, jedoch nur sehr wenig, die Form der Blutkörperchen erhält sich, ihre Farbe verblasst etwas. Auf dem Boden der Flasche bildet sich ein Niederschlag von coagulirten Eiweissstoffen, in welchen das Mikroskop, besonders bei Behandeln mit Jodtinctur, zahlreiche Blutkörperchenstroma constatirt; das Filtrat des Blutes gibt mit Bleiessig einen gefärbten Niederschlag; die Phosphorstückchen auf dem Boden des Gefässes sind von dem veränderten Blute wie von einem schwarzen Hofe umgeben. Diese theilweise Zerlegung des Hämatins, welche bei gewöhnlicher Zimmertemperatur nicht zu Stande kommt, verdankt zweifelsohne einer aus dem P gebildeten Säure ihre Entstehung, da sie nach D.'s Versuchen sich nicht bei Zusatz von etwas kohlenisaurem Alkali und eben so wenig im sauerstofffreien Blute (Kohlenoxydblut, Blut erstickter Thiere) zeigt. Ferner bildet sich auf mit Silberlösung imprägnirtem Papier durch die ausgeathmete Luft, obschon dieselbe im Dunklen nicht phosphorescirt, zuweilen ein brauner Flecken von Phosphorsilber, was Verf. jedoch unter gewöhnlichen Verhältnissen nur ausnahmsweise beobachtet hat und was bei der Nichtflüchtigkeit der phosphorigen Säure nur auf die Anwesenheit von Phosphorwasserstoff bezogen werden kann. Endlich werden Munk und Leyden's Versuche, welche darthun sollen, dass die Injection von Phosphoröl in's Blut anders wirke wie der P vom Magen aus gegen die Annahme, dass P als solcher Intoxication bedinge, verwerthet. (Da Ref. die Irrelevanz der letztern Versuche für die betreffende Frage bereits früher nachgewiesen hat, so kann Ref. durch die von Dybkowsky ausserdem angeführten Thatsachen nur als bewiesen ansehen, dass der Phosphor in sauerstoffhaltigem Blute sich oxydirt und bisweilen mit H verbindet, nicht aber, dass er nicht als solcher wirken könne. Ref.)

Der hauptsächlichste Theil der Arbeit von Dybkowsky ist dem nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff gewidmet. Kaninchen, welche er  $\text{PH}_3$  mit der vielfachen Menge der atmosphärischen Luft athmen liess, wurden unruhig, athmeten nach 3—4 Min. schneller und beschwerlich, wurden matt, streckten sich unbeweglich auf den Boden hin, zeigten Pupillenerweiterung und Blässe der

Ohren, liessen manchmal Urin und Fäces, fielen dann auf die Seite, bekamen Krämpfe und starben. Reflexe werden bis zum Tode ausgelöst. Schon  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Proc.  $\text{PH}^3$  in der Atmosphäre kann ein Thier in 8—30 Minuten tödten. Bei der Oeffnung des Thorax sofort nach dem Tode schlägt das Herz noch; das arterielle Blut ist dunkler als normal, mit einem Stich in's Violette und wird beim Schütteln mit Luft hellroth, es riecht nicht nach  $\text{PH}^3$  und das Serum bleibt durchsichtig; die Blutkörperchen sind zackig oder sternförmig, was ja aber auch im normalen Blute der Fall sein kann. Sonst zeigt die Section Ekchymosen und hämorrhagische Extravasate (Blutaustretungen) in den Lungen, Blutanhäufung in Leber und Nieren und bisweilen in der weichen Hirnhaut. Im Blute wurde mit einiger Wahrscheinlichkeit durch Reduction von Silbernitrat phosphorige Säure nachgewiesen.

Defibrinirtes Hundeblood wird durch  $\text{PH}^3$  braunschwarz, selbst schwarz und zeigt im Spectrum den für Ofreies Blut charakteristischen Absorptionsstreifen; beim Schütteln mit Luft wird es etwas heller, jedoch nie so hellroth wie arterielles Blut und zeigt die Absorptionsstreifen des Ohaltigen Blutes. Das aus dem Blute erhaltene Extract ist in hohem Grade reductionsfähig und gibt die Dusart'sche Reaction. Hieraus folgt, dass  $\text{PH}^3$  dem Blute O entzieht und sich in  $\text{PO}^2$  verwandelt. — Der Absorptionscoefficient des  $\text{PH}^3$  ist nach D.'s Bestimmungen bei  $15^\circ$  gleich 0,1122. Künstliches arterielles Blut absorbirt etwas mehr als  $\frac{1}{5}$  seines Volumens, künstliches venöses dagegen nur eine sehr unbedeutende Menge, so dass die Absorption des Gases durch das Blut im directen Verhältnisse mit dem Ogehalt desselben steht; die Absorption ist mit einer Umwandlung in  $\text{PO}^2$  verbunden. Führt man  $\text{PH}^3$  durch den Mastdarm in das venöse System ein, so zeigt sich rasch, schon nach  $2\frac{1}{2}$  Min., Bräunung des vor den Mund gehaltenen mit Silbersalz imprägnirten Papiers. Bei grösseren Dosen wirkt auch hier das Gas lethal und zwar, indem es dem venösen Blute vollständig den O entzieht, so dass dieses im Spectrum nur einen Absorptionsstreifen zeigt und ausserdem die Reaction auf  $\text{PO}^2$  gibt; auch das arterielle Blut bleibt dabei nicht unverändert.

Weiter bespricht D. die Möglichkeit der Umwandlung von P in  $\text{PH}^3$  innerhalb des Organismus. D. weist nach, dass P in Wasser, das durch Zusatz von kohlensaurem Natron alkalisch gemacht worden, und ebenso im normalen Magensaft des Hundes bei einer Temperatur von  $40^\circ \text{C}$ . in 16—18 Stunden  $\text{PH}^3$  entwickelt, woraus er schliesst, dass dasselbe unter den im Darmkanal gegebenen Bedingungen stattfinden kann. Weitere Versuche ergaben dasselbe für das Blut erstickter Thiere und für das Kohlenoxydblood. Vergiftet man Thiere mit Kohlenoxyd, nachdem man zuvor Phosphoröl in den Magen gebracht hat und lässt dieselben durch Silberlösung athmen, so erhält man in letzterem einen ziemlich starken Niederschlag von Phosphorsilber, welcher bei der Abwesenheit der Phosphorescenz im Athmen nur durch exhalirtes  $\text{PH}^3$  bedingt sein kann.

Dybkowsky schliesst hieraus, dass P. zum Theil, indem er im Magen das Wasser zersetzt, als  $\text{PH}_3$  resorbirt werde und dass dies Gas sich auch noch aus dem als solcher resorbirten P bilden könne, dass beide sich theilweise im venösen, theilweise im arteriellen Blute mit O verbinden und dass die Oxydation bis zur höchsten Stufe,  $\text{PO}_5$ , fortschreitet. Die Entziehung des Sauerstoffs hält D. für das Wesen der Phosphorintoxication. Bei der grössern Verwandtschaft des  $\text{PH}_3$  zum O des Blutes und der dadurch bedingten starken Giftigkeit dieses Gases hält D. den  $\text{PH}_3$  für das bei Vergiftung mit P tödtlich wirkende Agens und nimmt an, dass bei sehr schneller Umwandlung des P in  $\text{PH}_3$  die Thiere durch starke Entziehung von O rasch zu Grunde gehen und dann post mortem die bei Vergiftung mit  $\text{PH}_3$  zu beobachtenden Erscheinungen darbieten, dass aber bei langsamerem Verlaufe die Oxydationsstufen des P sich im Blute ansammeln und das Hämoglobin zerlegen.

In Bezug auf die örtlichen Veränderungen constatirte D., dass dieselben von den aus dem P auf Kosten des O der mit dem Speichel verschluckten atmosphärischen Luft sich bildenden Säuren abhängt; höhere Grade von Magenentzündung finden sich nie, wenn durch Unterbindung der Speiseröhre der Zufluss des Speichels in den Magen verhindert wird, meist zeigt sich dann die Schleimhaut völlig intact.

*Behandlung von Phosphorbrandwunden mittelst alkalischer Waschungen* (Pharm. Zeitschr. f. Russl. Juli, 196), bereitet aus 2 Th. Alkali und 100 Th. Wasser, ist zwar nichts Neues, mag hier aber noch hervorgehoben werden.

Die Angaben von Herapath über die Unbrauchbarkeit des Verfahrens von Dusart-Blondlot für gerichts-ärztliche Zwecke, weil auch die Phosphorsäure bei der betreffenden Behandlung Phosphorwasserstoff liefere, ist bereits im Berichte des Herrn Professor Wiggers mitgetheilt.

##### 5. Stickstoffoxydul. (Lustgas.)

*Stickstoffoxydul als Anaestheticum*, von George Ziegler in Philadelphia (Researches on the med. properties and applications of nitrous oxide. Philadelphia. Lippincott. 1865. 66 S.) Préterre (Bull. de Thérap. LXX, 561. Comptes rend.), Patruban (Wien. allg. med. Ztg. 3) und L. Hermann (Berl. klin. Wchschr. 11.)

Ziegler bezeichnet das Lustgas als ein directes, mächtiges und permanentes chemisch organisches, arterielles, nervöses, cerebrales und allgemeines Stimulans, Secernens, Depurans, Aphrodisiacum und Antitoxicum, das eine specielle Beziehung zum Blut, Gehirn, Nervensystem und zu den Urogenitalorganen besitze, ohne indess Beweise dafür beizubringen; vielmehr führt er 2 Fälle an, in welchen die Anwendung des Mittels als Anaestheticum den Tod bedingt. In letzterer Hinsicht wird das Gas von Préterre und Patruban insbesondere zur Vornahme kleiner chirurgischer Opera-

tionen (Zahnausziehen, Oncotomie, Operation eingewachsener Nägel) empfohlen, weil es in 1—2 Minuten eine etwa 30—50 Sekunden anhaltende Anästhesie erzeuge, wobei die angewandte Menge 25—30 Lit. des Gases betragen soll. In einigen Fällen hat Préterre 3 Minuten lang anhaltende Anästhesie erzielt. L. Hermann hat, an seine frühere Studien über dies Gas (vgl. Cannst. Jahresb. für 1864. V. 217) anknüpfend, mit Recht dieses Anästheticum als höchst gefährlich verworfen, weil es nicht den Sauerstoff zu vertreten sei und in reinem Zustand Asphyxie bedinge. Auch die zur Herbeiführung eines Rausches völlig gefahrlose Mischung von 1 Th. Stickoxydul und 4 Th. Sauerstoff kann Hermann behufs der Anästhesie nicht empfehlen, da solche nach seiner Erfahrung nicht eintritt. Ferner macht H. auf die Unbequemlichkeit aufmerksam, welche die jedesmalige bei der Operation nothwendige frische Darstellung des Stickoxyduls hat. Dies ist allerdings vermieden bei dem von Préterre angegebenen Inhalationsapparat: Man bringt in einen Kolben vollständig reines salpetersaures Ammoniak und erhitzt mit der Spirituslampe. Das entwickelte Gas geht durch 3 Waschflaschen; die erste enthält mit  $\text{SO}_3$  angesäuertes Wasser, die zweite Kalilösung, die dritte destillirtes Wasser. Die Waschflaschen sollen, um zu rasches Erhitzen zu vermeiden, 4—5 Liter fassen. Das so gereinigte Gas strömt in einen Gasometer von Weissblech, der etwa 200 Lit. fasst. Der Kranke athmet durch ein Mundstück, welches den Rücktritt der Expirationsluft in den Apparat verhindert.

### 6. Arsen.

Auf das verschiedene Verhalten von *Antimon-* und *Arsenwasserstoff* gegen Kalihydrat in Stücken, welches von Dragendorff (Pharm. Ztschr. f. Russl. Juli p. 159) gefunden wurde, ist von Wiggers bei Gelegenheit der Apparate (S. 167) aufmerksam gemacht.

*Arsenvergiftung durch Cauterisation eines Zahnes* von Massola (Bull. de Thé. LXXI p. 425.) Für die Aetiologie (Lehre von den Ursachen) der Arsenikvergiftung ist ein Fall interessant, in welchem ein Zahnarzt zum Ausbrennen eines zu plombirenden Zahnes die so beliebte Arsenpaste anwendete, und die Patientin durch das Verschlucken des Speichels, dem sich Arsenlösung beimengte, nach mehreren Stunden die bekannten Erscheinungen der Arsenikvergiftung bekam.

Die Vergiftung zweier Personen durch Arsen, statt Magnesia in einem Englischen Druggist's Shop dispensirt (Journ. de Chim. Mai 192), zeigt wieder das Verderbliche jener Englischen Einrichtungen, wie eine zweite a. a. O. (Févr. p. 84) sich findende Arsenintoxication bei einer Müllerfamilie durch Mehl, welches der Müller mit arseniger Säure für die Ratten gemacht und zufällig stehen gelassen hatte, für die äusserste Vorsicht in derlei Manipulationen dringend spricht.

*Ueber die Wirkung der arsenigen Säure auf den thierischen Organismus* hat A. Cunze (Henle's Ztschr. XXVIII p. 33) im

Göttinger physiologischen Institute eine interessante Arbeit ausgeführt. Er brachte Kaninchen kleine Dosen arsenigsauren Natrons bei und überzeugte sich, dass es möglich sei, auch kleinen Thieren Arsen in ähnlicher Weise beizubringen, wie dies von den sog. Arsenikessern einverleibt wird. Es zeigte sich während der Dauer der Versuche ein constant bleibendes Sinken der Temperatur, die nach beendigten Experimenten zur Norm zurückkehrte. Spritzt man arsenigsaures Natron in die Drosselvene und tödtet dann die Thiere rasch, so schlägt das Herz von Säugethieren viel länger fort, als es ohne die vorherige Einspritzung der Fall sein würde, oft 9 Stunden lang; dies Phänomen tritt jedoch nur bei gewissen Dosen, am besten nach 1 Centigramm, auf; Dosen von 6 Cgm vernichten die Herzthätigkeit. In  $\frac{1}{2}$  und 1 procentiger Lösung fault fein zertheiltes Gewebe (Nerven, Muskeln, Darm) nicht und Blutkörperchen bleiben in  $\frac{1}{2}$  proc. Lösung 18 Stunden lang erhalten, wo eine mit demselben Quantum Wasser versetzte Lösung die meisten Blutkörperchen schon aufgelöst zeigt. Es geht aus Allem diesen eine Hemmung der Oxydation, als Hauptwirkung der arsenigen Säure auf den Organismus hervor; wie diese zu Stande kommt, bleibt unentschieden; nur ist die Ansicht abzuweisen, dass der Sauerstoff selbst etwa durch Bildung von Arsensäure dabei im Spiele ist, da es sich um Minimalquantitäten von arseniger Säure handelt, und die Arsensäure die gleiche conservirende Wirkung wie die niedrigere Oxydationsstufe des Arsens besetzt.

#### 7. Silber.

*Stomatitis als Folge längeren inneren Gebrauches des Höllensteins*, von Dr. Guipon, in Laon (Bull. de Thér. LXXI, p. 86.). Es ist eine bekannte Thatsache, dass durch den zu lange fortgesetzten Gebrauch des Höllensteins Schwanzfärbung des ganzen Körpers eintritt; Guipon hat noch eine andere, wie es scheint, bisher übersehene, Affection des Mundes und des Zahnfleisches beobachtet, die er als entzündliche Schwellung mit einem violetten Saume an den Zahnrändern, verbunden mit einem metallischen Geruche des Athems, von nicht fötider Beschaffenheit und ohne Speichelfluss in einem Falle nach 2monatl. Gebrauche (im Ganzen von 65 Gran Arg. nitr.) eintreten sah und durch Kali chloricum heilte. Eine ähnliche Beobachtung in einem zweiten Falle lässt es wünschenswerth erscheinen, dass die Aufmerksamkeit der Aerzte bei Höllensteincuren, die ja heutzutage viel gegen die sog. Tabes dorsalis versucht werden, sich auf diese Affection richtet.

#### 8. Quecksilber.

*QuecksilbermethyI. (MercurmethyI.)* Diese in der Toxikologie bisher nicht in Frage gekommene Verbindung,  $\text{HgC}^2\text{H}_3$ , welche zuerst Buckton, 1858 entdeckte und für welche später eine einfachere Bereitungsweise von Frankland angegeben wurde, ihren

Eigenschaften nach eine farblose, stark lichtbrechende, schwach süsslich riechende und widerlich ätherisch schmeckende Flüssigkeit von 3,069 spec. Gew. und einem zwischen 93 und 96° liegenden Siedepunkte und einem Gehalte von 87% Quecksilber darstellt, oder die bei ihrer Bereitung verwendeten mercurhaltigen Materialien gaben im Laboratorium des Prof. Odling im Bartholomäus-spitale zu London Ursache zur tödtlich verlaufenen Vergiftung zweier talentvoller junger Chemiker, welche wir hier einmal der Neuheit der Erscheinungen, dann ausdrücklich um vor der Fortsetzung ähnlicher höchst gefährlicher chemischer Arbeiten dringend zu warnen, an diesem Orte erwähnen. Wenn wir auch aus den bisherigen Publicationen nicht, wie T. L. Phipson (Journ. de Chim. med. Fevr.) ein directes Verschulden des Prof. Odling zu erkennen vermögen, so glauben wir doch, dass der Fall geeignet ist, in den chemischen Laboratorien zu den schärfsten Cautelen und Präventivmassregeln bei Handhabung giftiger Stoffe den Anstoss zu geben. Die betreffenden beiden Erkrankungen zeigen zum Theil und gewissermassen als Basis Symptome des Mercurialismus, doch ist besonders das Leiden des Nervensystems ausgeprägter, als man es bisher bei chronischer Quecksilbervergiftung beobachtete. Die Berichte des St. Bartholomäus-Hospitals (I. 141—150) geben an, dass bei dem einen Patienten, einem Deutschen, welcher sich drei Monate mit der Darstellung des Mercurmethyls beschäftigte, zunächst Verschlechterung des Sehvermögens eintrat, ohne dass der Augenspiegel etwas Krankhaftes im Auge nachzuweisen vermochte, dann Steifigkeit der Hände, Schwerhörigkeit und grosse Schwäche, wundes Zahnfleisch sich einstellten, wegen welcher Erscheinungen nach 2 Tagen die Aufnahme in das Hospital nöthig wurde, wo der Tod nach 10 Tagen erfolgte. Im Hospital beobachtete man stetige Zunahme der Schwäche und Apathie, starken Eiweissgehalt des Urins, höchst unangenehmen Geruch des Athmens und Körpers, nächtliche Delirien, die mit einem Zustande von Schlaftrunkenheit bei Tage abwechselten, eigenthümliche Unregelmässigkeit der Respiration, so dass manchmal einige Secunden gar nicht, dann wieder schnell und keuchend geathmet wurde; 2 Tage vor dem Tode verlor Pat. das Gefühl, erst theilweise, dann am ganzen Körper, auch trat hochgradige Mydriasis ein. Bei der Section wurde eine sehr bedeutende Anfüllung der Gefässe der Hirnhäute und des Gehirns und Nierenentzündung gefunden. In dem zweiten Falle hatte nur 14tägige Beschäftigung mit Quecksilbermethyl stattgefunden; auch hier war Schwächerwerden des Sehvermögens das erste Symptom, daneben auch Schwindel, Ueblichkeit und Erbrechen grüner Massen (Folge von Gehirnreizung?); nach 14 Tagen stellte sich Besserung ein, aber sechs Wochen später, ohne dass in der Zwischenzeit eine weitere Beschäftigung mit Quecksilberverbindungen stattgefunden hatte, nahm das Sehvermögen wieder ab, ausserdem verlor der Patient den Geschmack, das Zahnfleisch wurde wund und schmerzhaft, die Zunge ganz unempfindlich, Speichelfluss trat ein; dann Taubheit und Verlust des Gefühls.

in Händen und Füßen; nachdem dieser Zustand mehrere Tage angehalten hatte, bekam der Kranke plötzlich einen Anfall von Bewusstlosigkeit mit keuchendem Athem und endlich entwickelte sich im Hospital im Verlaufe von 4 Monaten ein Zustand völligen Blödsinns, so dass der Unglückliche Niemanden erkennen, kein Wort sprechen konnte und völlig taub war! Auch bei ihm zeigte sich der eigenthümliche fötide Geruch und das nächtliche Deliriren; Eiweiss im Harn hatte er nicht. Die Angabe, dass auch dieser Patient etwa 3 Vierteljahre später gestorben ist, verdanke ich einer Privatmittheilung des Herrn Dr. Buff.

*Calomel als Mäusegift* von Saikowsky (Virch. Arch. XXXVI 3. p. 346.) Als toxikologisches Curiosum erwähne ich hier, dass nach Beobachtungen von Saikowsky Calomel schon zu  $\frac{1}{60}$ — $\frac{1}{40}$  Gran Mäuse in einen vollkommenen Lähmungszustand versetzt, und zwar in 2 Stunden, während *Sublimat* dieselbe Erscheinung erst zu  $\frac{1}{16}$  Gran und frühestens in  $1\frac{1}{2}$ —2 Tagen herbeiführt.

*Rhodanquecksilber* (Sulfocyanquecksilber.) *Toxikologie* von A. Siry (Bull. de Thér. LXXI. p. 565.) In unserm vorj. Berichte p. 100 haben wir eine unabsichtliche Vergiftung durch die sog. *Pharaoschlangen* mitgetheilt. Seither ist ein zweiter Fall, und zwar eine Selbstvergiftung, durch ein einziges dieser gefährlichen Spielzeuge zur Beobachtung gelangt. Gleich nach dem Verschlucken stellte sich Erbrechen und heftige Angst, Würgen und Gefühl von Brennen im Schlunde ein. Am Morgen nach der Abends 10 Uhr geschehenen Intoxication war der Puls von 96 auf 54 gesunken, alle drei Schläge einmal aussetzend, der Schlund geröthet, einige weisse Exsudate auf den Tonsillen (Mandeln), die Stimme rauh, die Herzgrube schmerzhaft. Am 2 Tage war die Röthung im Pharynx noch nicht verschwunden, ausserdem stellten sich zahlreiche, dicke Sputa und Speichelfluss ein, der Stuhlgang wurde etwas blutig; der Puls hob sich auf 74 Schläge. Am 3 Tage Puls 84 Schläge in der Minute; beim Aufrichten im Bette Schwindel, Schmerzen im Schultergelenke. Am 4 Tage war der Puls regelmässig, der Pharynx zwar noch fortwährend roth, aber nicht mehr schmerzhaft, der Ptyalismus (Speichelfluss) verschwand, und die Sputa nahmen ab. Am 5 Tage war nur noch Schwindel und allgemeine Schwäche vorhanden.

*Mercurius praecipitatus albus* diente in einem Englischen Falle (Pharm. journ. p. 533), der sonst kein Interesse hat, als Object zum Giftmorde.

*Abscheidung von metallischem Quecksilber durch die Haut und in einem Abscesse der Unterkieferspeicheldrüse*, von Salméron und Maldore (Bull. de Thér. LXXI, p. 44.) Bei einem Syphilitischen, der 0,60 Grm. Sublimat und ebenso viel gelbes Jodquecksilber innerlich genommen hatte, dann einer Einreibungscur mit 45 Grm. grauer Salbe und endlich Räucherungen mit 30 Grm. Hydr. jod. unterworfen war, stellte sich 3 Monate nach der letzten Räucherung die eigenthümliche, drei Wochen anhaltende Erscheinung ein, dass die ganze Haut und besonders die am Thorax sich mit klei-

nen, leicht mit dem blossen Auge erkennbaren Mercurmetallkugeln bedeckte. Noch merkwürdiger ist die Beobachtung *Maldo-re's*, wonach bei einem Kinde, das einige Gran Quecksilber innerlich bekommen hatte, nach dem Aufhören mit dieser Verordnung eine ganze Woche hindurch in dem Eiter eines Abscesses der *Glandula submaxillaris* Quecksilberkugeln sich abschieden.

#### 9. Blei.

*Gefahren der Collyrien mit Liq. Subacetatis Plumbi*, von Dr. Huidier (Bull. med. du nord de la France — Gaz. des hôp. 72). Die bekannte Thatsache, dass Collyrien von Bleiessig bei Conjunctivitis vermöge der Bildung eines festhaftenden Bleialbuminats zu Cornealgeschwüren führen können, bestätigt Verf. durch vier neue Beobachtungen. Ref. glaubt das den Aerzten längst bekannte Factum hier erwähnen zu müssen, weil häufig Bleiwasser in Apotheken von Leuten gefordert wird, um damit Augenentzündungen zu heilen, welchem Wunsche zu entsprechen Schaden für die Gesundheit des Patienten herbeiführen kann.

*Zur Aetiologie der chronischen Bleivergiftung*, von Maisonneuve (Bull. de Thérap. 15 Janv.) und Marmisse (Gaz. des hôp. 25). Die chronische Bleivergiftung als Folge der allmähigen Einverleibung von kleinen Quantitäten Blei oder Bleiverbindungen kann, wie die Beobachtungen von Marmisse lehren, die auffallendsten Gelegenheitsursachen haben; so trat Bleikrankheit bei einem Kirchhofsinspector auf, der mit den umgefallenen, grösstentheils mit Bleifarbe angestrichenen Grabkreuzen heizte; ferner bei einem Journalisten, der 11 Jahre hindurch frischgedruckte Correcturbogen Tag für Tag nachsah. Maisonneuve sah Bleicolik bei einem Herzkranken schon nach 14tägigem Gebrauche von Bleizucker, anfangs zu  $\frac{4}{5}$  Gran, später zu  $1\frac{4}{5}$  Gran eintreten, weshalb das Reiteriren solcher Recepte ganz entschieden zu widerrathen ist. Eine Erkrankung von etwa 120 Menschen kam nach Bucquet (Ann. d'hyg. Bd. 49) in mehreren Gemeinden vor, welche ihr Mehl in einer Mühle von Vassé hatten mahlen lassen, und zwar in Folge davon, dass der Müller die Mühlsteine mit Blei ausgegossen hatte. Endlich glauben wir noch erwähnen zu müssen, dass die *Nähseide* mit Bleisulfat imprägnirt wird, um ihr Gewicht zu vermehren, und dass in Folge davon sich Bleicolik bei einer grossen Anzahl Näherinnen einstellte (Gaz. med. de Lyon. 10.)

#### 10. Zink.

*Zur Vergiftung mit Chlorzink* von Ad. Honsell (Berl. klin. Wchschr. 19. 20). Das bekanntlich in England zu vielen Vergiftungen führende Chlorzink (besonders als Burnetts desinfecting fluid) gab in Freiburg (Baden) Veranlassung zu einer absichtlichen Selbstvergiftung, wobei etwa 1 Drachme festes Chlorzink, in 3 Unzen Wasser gelöst, angewendet wurden. Der Fall, im Allge-



minen als erster Deutscher und für den Arzt durch den glücklichen Verlauf in 11 Tagen und dabei zur Beobachtung gekommene Erscheinungen von Nierenentzündung von Interesse, ist für die gerichtliche Chemie von Wichtigkeit dadurch, dass in den Stühlen nur sehr geringe Quantitäten Zink, im Urin gar keines nachgewiesen werden konnte, und zwar mittelst einer Methode, deren Brauchbarkeit für den Nachweis des Zinks durch Controllversuche festgestellt wurde. Dieser Umstand findet seine Erklärung darin, dass gleich nach der Vergiftung sehr reichliches Erbrechen stattfand, wodurch die grösste Quantität Zink wieder fortgeschafft wurde, und erklärt seinerseits wiederum den günstigen Verlauf der Intoxication.

### 11. Kupfer.

*Zwei Fälle wahrscheinlicher Kupfervergiftung durch den Gebrauch kupferner Kochgeschirre*, von A. S. Taylor (Guy's Hosp. Rep. Vol. XII 12). Taylor wurde bei einer Todtenbeschau zu Rathe gezogen, wo ein alter Mann nach einem ihm aus einer Garküche geschickten Gerichte Kalbfleisch gestorben war; es fanden sich bei der Section Geschwüre im Dünndarme, doch konnte Taylor ein metallisches Gift nicht auffinden, so dass die Sache zweifelhaft blieb. In derselben Garküche war auch bei 12 Personen, welche von der Sauce desselben Kalbsbraten gegessen hatten, Intoxication entstanden und war der Verdacht erregt, dass bei der Bereitung derselben kupfernes Geschirr benutzt sei. Da der Gestorbene von dieser Sauce nicht, sondern nur vom Braten gegessen hatte, war der Fall noch zweifelhafter.

*Kupferpräparate bei Cholera.* Bekanntlich will Burq schon 1868 in Paris die Beobachtung gemacht haben, dass die Beschäftigung mit Kupfer eine Immunität gegen Cholera bedinge und einige Italienische Aerzte, wie Rogatis in Neapel, Gallarini in Florenz etc. wollen die nämliche Beobachtung gemacht haben, wobei Rogatis noch hervorhebt, dass auch die Bewohner von Strassen, in welchen Depots von Kupfer sich befinden, verschont blieben. Auf eine Bemerkung in № 35 der Gaz. des Hôp., dass im Hosp. Antoine in der Epidemie von 1865 sich unter 224 Männern 6—8 Kupferarbeiter fanden und unter 133 Frauen 2 mit Kupferarbeit Beschäftigte waren, wurde Burq zu einer genaueren Analyse dieser Fälle, von denen 4 tödlich verlaufen sein sollen, veranlasst und fand, dass es sich nicht um Kupferarbeiter, sondern um Tagelöhner bei Optikern u. s. w. handle, dass dagegen die in den Fabriken wirklich beschäftigten Arbeiter des Faubourg St. Antoine weder in der letzten Epidemie noch 1849 und 1854 von Cholera heimgesucht seien (Gaz. des hôp. 44). Die Italienischen Forschungen und weitere Forschungen Burq's in Marseille, Toulon und La Seyne, die dasselbe Resultat hatten, theilt er in einem spätern Artikel (ibid. 58) mit. Schon 1853 hatte er das *Cuprum sulfuricum*, auf seine Beobachtungen über Immunität der Kupferarbeiter ge-

stärkt, als Mittel gegen die Cholera empfohlen und, wie er sagt, erfolgreich angewandt. Seitdem haben Lisle in Marseille (Gaz. des hôp. Oct. 1865) und Pellarin und Blandet dem Mittel das Wort geredet; Lisle hat es zu 5 Gm. in 120 Gm. Patio gummosi mit Zusatz einiger Tropfen Opium, stündlich 1 Esslöffel gegeben. Einige zu Gunsten dieses Mittels sprechende Fälle von Berger und Annal publicirt Burg (Gaz. des hôp. 88), daran die Bemerkung knüpfend, man solle in schwereren Fällen alle Absorptionswege benützen, um vom Kupfer Erfolge zu sehen. Einen weiteren Fall zu Gunsten des Mittels theilt Dr. Gréussin von Bern (Gaz. des hôp. 100) mit. Nicht so glücklich ist man in Berlin gewesen, wo P. Guttmann (Berl. klin. Wochschr. 46) es in der Dosis von 1 Theelöffel einer Lösung von 3 Gran in 6 Unzen Wasser gegen Ende der Epidemie in 6 Fällen anwandte, von welchen nur 2, darunter ein sehr leichter, günstig verliefen, und keinerlei Einwirkung des Mittels auf das Befinden der Cholerakranken wahrnahm.

Th. Clemens (Deutsche Klin. 44. 1865. 13. 29. 1866) hat wiederholt die Aufmerksamkeit auf das *Chlorkupfer* gelenkt, das er nach langjähriger Erfahrung als das beste Desinfectionsmittel bei Cholera, Typhus, Diphtheritis, Scharlach, Milzbrand, Rotz, zur Reinigung der Luft (und auch als Waschmittel zum Reinigen der Hände nach Sectionen) bezeichnet. Clemens Formel lautet

R. Liq. Cupri perchlorati conc. 3jj

Chloroformii 3j

Spir. Vini 8jj

Es wird davon in eine gewöhnliche Spirituslampe gefüllt und der Docht angezündet; in fünf Minuten haben sich hinreichend Dämpfe für ein Zimmer von 16 Fuss □ und 20 Fuss Höhe gebildet. Auch Druckpapier oder Baumwolle kann man mit diesem Chlorkupferspiritus imprägniren und verbrennen, und durch Anbringung eines dünnen Platinetztes im obern Drittheil des Flammenkegels entwickeln sich noch mehr Dämpfe. Aeusserlich hat Clemens diesen Chlorkupferspiritus bei schlechten Eiterungen, Brandwunden, Quetschungen und auch als Präservativ angewandt, innerlich in vielen Fällen von Störungen im Bauchgangliernersystem (zu 3–6 Tr. Vormittags in Weisswein), dann gegen Diarrhoe. Auch im gefüllten Krankensaale lässt sich die Chlorkupferlampe anwenden. Das Pfund Chlorkupfer kostet bei E. Merck in Darmstadt 1 Rthlr.

## 12. Eisen.

*Eisenoxydhydrat als Gegengift bei Blausäure-, Cyankalium-, Arsen-, Antimon- und Brechweinsteinvergiftung* von Th. und H. Smith (Pharm. Journ. Nov. 1865. Journ. de Chim. med. Avr. p. 195). Th. und H. Smith in Edinburgh empfehlen gegen die in der Ueberschrift genannten Intoxicationen das Eisenoxydhydrat, jedoch in einer bei den einzelnen nicht völlig übereinstimmenden Darstellungsweise. Das *Blausäureamidot* soll nach ihrer ersten

Vorschrift dargestellt werden, indem man einerseits 37 Tropfen Liquor Ferri sesquichlorati und 25 Gran reines schwefelsaures Eisenoxydul in Krystallen in etwa  $\frac{1}{2}$  Unze Wasser nimmt, andererseits 77 Gran krystallisirter Soda in  $\frac{1}{2}$  Unze Wasser löst; beide Mischungen, nach einander gegeben, machen 100—200 Tropfen medicinischer Blausäure (20%) unwirksam. Der Liq. Ferri sesquichlorati muss in 1 Drachme 15,62 Gran Eisenoxyd enthalten und mit Ammoniak ein Präcipitat von rein rothbrauner Farbe bilden, darf nicht stark sauer schmecken und auch nach schwacher Dilution mit Zink starke Gasentwicklung hervorbringen. Später empfehlen sie statt der Soda Magnesia calcinata zu nehmen, und zwar im Ueberschusse, so dass die freie Säure im Magen nicht etwa auf das gebildete Product einwirken könne, und zwar 1—2 Drachmen calcinirter Magnesia in Wasser angerührt, dann eine Lösung von 16 Tropfen Eisenchlorid und  $12\frac{1}{2}$  Gran grünen Vitriol. Sollte gegen 400 Tropfen Blausäure genommen sein, so würde man die Quantität des Eisenpräparats 4mal nehmen, die Magnesia jedoch nicht in der Dosis erhöhen. Dieselbe Mischung dient auch gegen *Cyankalium*.

Gegen *arsenige Säure* empfehlen sie 5 Drachmen 7 Gran Liq. Ferri sesquichlorati in 2 Unzen Wasser, denen 1 Unze Natr. carb. cryst., in wenigen Unzen warmen Wassers gelöst, hinzugefügt wird, dann umgerührt, bis das Aufbrausen aufhört; die resultirende Flüssigkeit macht 10 Gran arseniger Säure unwirksam. Auch hier kann man nach Th. und H. Smith das Eisensesquichlorid mit Magnesia fällen.

Als *Antidot der Antimonialien* und insbesondere des *Brechweinsteins* geben den beiden Smith folgende Vorschrift: Man mische 5 Drachmen 7 Gran Liq. ferri sesquichl. in einigen Unzen Wasser, mit einem Brei aus 90 Gran mit Wasser in einem Mörser geriebener Magnesia calcinata, rühre so lange um, bis nach dem Gelatinisiren die Mischung wieder dünn wird, presse durch ein Calico oder Muslintuch, bringe die Masse von diesem in einen reinen Mörser und rühre sie mit wenig Wasser zu einem flüssigen Rahm. In diesem Zustande macht das Antidot 20 Gran Brechweinstein unwirksam.

*Ueber die Einwirkung der Eisenpräparate auf die Zähne*, von John Smith (Edinb. med. journ. Jan. 631.) Nach Smith lassen kohlenaures Eisenoxyd, phosphorsaures Eisen, Jodeisen und Citras Ferri et Chinini Zähne völlig intact, wenn sie damit 10 Tage lang in fortwährendem Contact gewesen sind, und bewirkt Ferrum carbonicum saccharatum in 10 Tagen nur eine durch Bürsten leicht entfernbare Färbung. Dagegen bedingt vor Allem *Eisenchlorid*, hiernächst *Eisenvitriol* Veränderung der Structur der Zähne; Eisenchlorid schon in 24 Stunden in der Weise, dass die Zahnzacken weich und biegsam werden, und der Schmelz leicht entfernbar ist; in 10 Tagen ist die Schmelzschicht völlig zerstört, und der Zahn hat eine kreibige Beschaffenheit. Vinum ferri bedingt Missfärbung der Zacken, jedoch keine Alteration des Gewebes; eine solche fehlt

auch beim *üpermangansauren Kali*, das Zähne schon in 24 Stunden hochroth färbt. Verdünnte Phosphorsäure machte in 24 Stunden die Zähne an ihren dünnen Parthieen biegsamer, den Schmelz opak und kreidig, in 10 Tagen konnte der Schmelz sehr tief abgekratzt werden, ohne dass er so weich wie beim Eisenchlorid war, auch wurden die Zähne beim Trocknen wieder hart und widerstandsfähig.

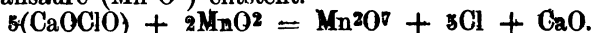
### 13. Mangan.

*Uepermangansaures Kali als Desinficiens*, von Badstübner (Berl. klin. Wchschr. 23.) Zur Desinfection einer Stuhlentleerung (Typhusstühle) reichen nach B. 4—5 Gran vollständig aus.

*Mangansaures Kali als Surrogat des üpermangansauren Kalis behufs Desinfection* von Lex (Berl. klin. Wchschr. 2.) Bekanntlich wird das üpermangansaure Kali durch Eindampfen und Krystallisiren einer an der Luft höher oxydirten Lösung von mangansaurem Kali gewonnen. Da nun erstres per  $\mathfrak{A}$  20 Thaler, letzteres nur  $1\frac{1}{3}$  Thaler kostet, glaubt Lex der bedeutenden Ersparnisse halber zur Desinfection eine Lösung von mangansaurem Kali in destillirtem Wasser nach Trennung derselben von dem abgesetzten Mangansuperoxyd direct dem Kali hypermanganicum substituiren zu müssen. Es geht dabei Kali in Lösung, das aber ganz irrelevant ist, da man nie concentrirtere Lösungen als von 1—2% verwendet. 187 Gewichtstheile reines mangansaures Kali entsprechen 100 Gewichtstheilen üpermangansaurem Kalis; da aber ersteres im Handel nie ganz rein vorkommt, sondern stets niedrigere Oxydationsstufen des Mangans beigemengt enthält, ist es rathsam, 4 mal so viel mangansaures Kali zu verwenden, wodurch stets noch wesentliche Ersparnisse, besonders in Krankenhäusern, resultiren würden. Die beim Gebrauche dieser Lösung zum Waschen der Hände u. s. w. entstehenden braunen Flecke sind durch Weinsäure, Citronensäure, Oxalsäure leicht zu beseitigen.

*Ueber eine neue Methode der Desinfection* von Dr. R. Vohl in Cöln (Berliner klin. Wchschr. 39.) Die Desinficientien zerfallen nach H. Eulenberg in *die Gase chemisch fixirende* Desinfectionsmittel (Chlorzink, Eisenvitriol, Eisenchlorid und Kupfervitriol), *antiseptische*, welche die Fäulniss aufhalten, (Holzessig, Kreosot, Carbolsäure und carbolsaurer Kalk), *absorbirende*, die die schädlichen Gase aufnehmen, wie Kohle und Erde, und endlich *oxydirende*, welche nicht nur die gasförmigen Producte unschädlich machen, sondern auch die organische Substanz selbst oxydiren, wie  $\text{NO}^5$ ,  $\text{SO}^3$ , Cl, unterchlorigsaure Salze, Uepermangansäure und ihre Salze, Chromsäure und Manganchlorür. Die oxydirenden Desinficientia sind natürlich die vortrefflichsten und das Ziel der Desinfection wird um so vollständiger erreicht, wenn man zu gleicher Zeit über eine Chlor- und Sauerstoffquelle gebieten kann. Eine solche Quelle besitzt man in dem Verhalten einiger Metalle zum Chlorkalk. Auf das des Kobalts und Nickeloxydhydrats behufs

Erregung eines kräftigen und anhaltenden Sauerstoffstromes wissen schon Böttger und Fleitmann hin. Aehnlich wirkt das Eisen-, Wismuth-, Zinn-, Antimon-, Kupferoxydhydrat und nach Vohls Entdeckung auch Chrom- und Manganoxydhydrat. Es bilden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch mehr in der Wärme und am reichlichsten zwischen 70 und 80° C. meist zuerst Hyperoxyde, dann eigenthümliche Säuren der Metalle. Kobalt und Nickel bilden bloss Hyperoxyde, welche gewissermassen katalytisch Veranlassung zum Zerfall der unterchlorigen Säure geben, wobei sowohl der Sauerstoff der Base als der der Säure des unterchlorigsauren Kalks frei wird. Chrom und Mangan werden im ersten Momente ihres Zusammentretens mit unterchloriger Säure in Hyperoxyde verwandelt, diese geben den Anstoss zu einer weiteren Zersetzung der unterchlorigen Säure, binden den freiwerdenden O und bilden die entsprechenden Metallsäuren, wodurch beim Mangan die Uebermangansäure ( $\text{Mn}^{207}$ ) entsteht.



Die Uebermangansäure gibt keine Veranlassung zu weiterer Spaltung; erst nach Verlust von 3 Aeq. O. und Umwandlung in  $2(\text{MnO}_2)$  tritt solche ein. Diese Reduction kann durch mannigfache Umstände bedingt werden, insbesondere durch Zumischung organischer Substanzen, durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Von grösster Wichtigkeit ist es, dass bei diesem Prozesse der freiwerdende Kalk nicht, wie man glauben sollte, das Chlor bindet. Es ist soweit in der Mischung die Gelegenheit zum Freiwerden von Cl und O im vollsten Masse gegeben.

Zur Herstellung der Desinfectionsmischung benutzt man das bei der Chlorfabrication rückständige Manganchlorür nach zuvoriger Neutralisation mit Kreide; setzt man davon  $\frac{1}{20}$  Gewichtsprot. zu 100 Gewth. Chlorkalk, der in 10 Th. Wasser gelöst ist, so entsteht zunächst ein dunkelbrauner Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat, ohne Entwicklung von O; beim Erwärmen tritt letztere kräftig ein. Ist nicht zu viel Manganchlorür zugesetzt, so tritt Violettfärbung der Flüssigkeit ein, indem sich ein übermangansaures Salz bildet. H. Eulenberg empfiehlt das Vohl'sche Mittel, von dessen rascher desodorisirender Wirkung er sich überzeugete, als bestes Desiniciens für Nachtstühle, Verbandstücke und selbst für Krankensäle.

#### 14. Chrom.

*Lethale Vergiftung durch chromsaures Kali*, von Dr. Schrader in Neustadt in Westpreussen (Vierteljahrsschr. für ger. Med. N. F. Bd. V. H. I. p. 113). S. theilt Sectionsbericht und Gutachten, so wie Obergutachten über einen Fall von Vergiftung mit doppelt chromsaurem Kali, als Abortivmittel in nicht bestimmbarer Dosis genommen, mit, in welchem das Gift durch chemische Analyse des Magens, der Leber und des Dünndarms nicht nachgewiesen werden konnte. Der Verlauf der Vergiftung entsprach der Cholera nostras;

die Section wies stärkere Entzündungserscheinungen im Magen und Darm *nicht* nach. (Die Angabe, dass in der Literatur nur 3 Fälle von Vergiftungen durch Kali bichromat. vorhanden seien, welche sich im Obergutachten findet, ist irrig, in so fern schon vom Ref. in seinem Handbuche der Toxicologie 8 derartige Fälle aufgeführt sind. Bei der Entfernung des grössten Theiles des Giftes durch Erbrechen und Purgiren als Folge der Intoxication hält Ref. bei der in Rede stehenden Vergiftung das Misslingen des chemischen Nachweises wohl möglich und ist deshalb besonders auf das Erbrochene (dessen Farbe u. s. w.) zu achten und dasselbe wo möglich zu säüren und der Analyse zu unterstellen.

### 15. Barium.

*Beitrag zur Toxicologie der Barytverbindungen*, von Th. Hausmann (Zeitschr. für prakt. Heilk. II. H. 3. p. 423) und Dr. M. Cyon aus Russland (Reichert's Arch. H. 2. p. 196). Die Arbeit von Cyon sucht die Ansicht Onsum's zu widerlegen, dass die Barytsalze, indem sie sich mit schwefelsauren Alkalien im Blute zersetzen und dann eine unlösliche Barytverbindung *entstände*, durch Verstopfung der Lungenarterien tödlich wirken und schreibt ihnen nach seinen Versuchen eine energische Affection auf Herz und willkürliche Muskeln, welche dadurch gelähmt werden, endlich auf das Rückenmark zu. Spritzt man, um die Bildung solcher Gerinnsel und demgemäss *auch* die Verstopfung der Gefässe zu erleichtern, schwefelsaures Natron in das Blut, so wirkt das nicht steigernd, sondern antidotarisch.

Der von mir gelieferte Beitrag zur Kenntniss der Barytvergiftung ist ein Gutachten über eine angebliche tödliche Intoxication durch Chlorbarium, welches, wie mir scheint, grade für den Pharmaceuten Wichtigkeit hat. Es waren in einer Apotheke Pulver aus 2 Grm. (32 Gran) Chlorbarium dispensirt, von welchem eine kräftige Bauerfrau am 1 Tage 2, am zweiten 3 Pulver nahm; am dritten starb sie. Bei dem Mangel eines Sectionsbefundes, ja selbst ärztlicher Beobachtung des Krankheitsverlaufes konnte Ref. das Vorhandensein einer Vergiftung als in keiner Weise constatirt erachten und musste überhaupt dieselbe in Zweifel ziehen, weil bis jetzt wenigstens tödliche Fälle von Chlorbariumvergiftung mit so kleinen Dosen nicht bekannt sind. Wenn nun hiernach auch das Erkenntniss des Gerichtes nothwendig freisprechend lauten musste, so fragte es sich doch noch, ob in der Verabreichung der fraglichen Pulver eine Fahrlässigkeit des Apothekers liege. Die von einem nicht Deutschen Arzte gegebene Verordnung: Baryt. mur. grm. 2. Sacch. albi grm. 6. M. et f. dos. 40. à réitérer beabsichtigte die Masse von 2 Grm. Chlorbarium in 40 Theile dividiren zu lassen; statt dessen wurden aber 40 Pulver von 16 Grm. dispensirt. Diese Verwechselung ist nach Ansicht des Ref. zu entschuldigen, weil die unrichtige Fassung des Receptes (es musste heissen: M. f. pulv. div. in part. aeq. No. 40), namentlich das Wort doses,

den Apotheker dazu verleiten musste; ausserdem schreibt mit Ausnahme der Hamburger keine der bis zur Zeit des Vorganges edirten Pharmacopoeen eine nicht zu überschreitende Maximaldosis (!) vor und in Italien und Südfrankreich sind Gaben über 33 Gran von Pirondi u. s. w. gereicht. Die neueste Landespharmacopoe enthält Bar. chloratum gar nicht, auch nicht in der Gifftabelle und zweifelsohne ist für die Verordnungs solcher in den angemessenen Dosen der Arzt, nicht der Apotheker verantwortlich, bei welchem Dosenkenntnisse nicht weiter vorausgesetzt werden können, als sie die Gifftabelle der Pharmacopoe fordert.

#### 16. Magnesium.

*Magnesium silicicum hydratum.* Das von Garraud (Journ. de Brux. Dec. 1865) und Trousseau als Substitut des Bismuthum subnitricum empfohlene Magnesiumsilicathydrat ist der bekannte, vielfach zur Pfeifenfabrikation benutzte Meerschäum.

### b. Toxicologie und Pharmacologie der organischen Verbindungen.

#### α. Kohlenstoff und künstlich darstellbare Kohlenstoffverbindungen.

##### 1. Kohlenstoff.

*Holzkohle gegen Dyspepsie mit Flatulenz*, von Leared (Gaz. des hôp. 133.) Die Empfehlung der Holzkohle gegen Dyspepsie durch Belloc hat eine neue Stütze in Leared gefunden, der sie indessen frisch geglüht in Gallertkapseln hermetisch verschlossen administriert wissen will. Nach Versuchen des Verf. über die Absorption von Gasen durch Kohle absorbiert frisch bereitete Holzkohle viel beträchtlichere Mengen als ältere; die Absorption der Gase geschieht rasch, so dass  $\frac{7}{8}$  des Gasvolums in 2 Min. verschluckt werden, dann dauert die Absorption noch in geringerem Grade etwa 1 Stunde. Die verschiedenen Kohlenarten absorbieren zu 1,3 Grm. folgende Quantitäten Kohlensäure:

Vegetabilische Kohle	in kleinen Stücken	2,24
„	„ fein gepulvert	2,17
„	„ in Wasser gelöscht	1,30
„	„ unter Wasser	0,00
Kohle von frischen Nusschalen		1,99
Kohle von Kakaoschalen frisch		1,97
„ „ Acacienholz		1,87
Torfkohle		1,76
Frische Belloc's Kohle		1,77
Belloc'sche Kohle	in den Pharmacieen	0,67

Diese Tabelle lehrt, dass die Kohle aus dichtem Holze der aus lockerem vorzuziehen ist und dass die Kohle durch das Pulvern

und das Eintauchen in Wasser bedeutend an Wirksamkeit verliert und unter Wasser völlig unwirksam ist. Mit Platinchlorid imprägnirte Kohle und mit Ammoniak geschwängerte absorbiren nur 1,74 und 1,95. Hiernach scheint die Kohle zwar im (feuchten) Darm an Absorptionsvermögen zu verlieren, aber es nicht ganz einzubüßen. Grosse Kohlenmengen bedingen Verstopfung. In der Regel genügen 2 Capseln mit einem Inhalte von 1,3 Grm. Holzkohle, die unter gewöhnlichen Verhältnissen 2 Cub.-Zoll Kohlensäure absorbiren. Auch bei Tympanites der Kühe hat Leared Vorthail von dieser Anwendungsweise gesehen.

## 2. Kohlenoxyd.

In Bezug auf das Kohlenoxyd haben wir einer Monographie von H. Friedberg (Die Vergiftung durch Kohlendunst. Klinisch und gerichts-ärztlich dargestellt. Berlin, Liebrecht. XII u. 188 S. 1866) als eines gründlich gearbeiteten Werkchens Erwähnung zu thun, in welcher auch die Verwendung des Spectralapparates bei dem gerichtlich-medinischen Nachweise der Kohlendunstvergiftung, wie sie nach Hoppe-Seyler u. A. in unserem vorjährigen Berichte besprochen wurde, ebenso die Anwendung der Transfusion oder Substitution (Aderlass und Einspritzung fremden Blutes) hinreichende Erläuterung fand.

H. Eulenberg (Berl. klin. Wchschr. 22) sucht seine Angabe, dass das Kohlenoxyd aus dem Blute durch Aspiration entfernt werden könne (vgl. Canstatt's Jahresber. für 1865. V, p. 232) gegen die Einwände Kühne's aufrecht zu erhalten. Es gelang ihm nach vergeblicher 1stündiger Aspiration in der 2. Stunde aus dem Blute eines vergifteten Thieres Bildung von schwarzen Blättchen auf der Palladiumchlorürlösung zu erhalten; bei Erwärmung des Blutes bekam er noch eine deutliche Reaction auf Kohlenoxyd und selbst ein wässriger Auszug des flüssigen Blutes gab bei der Aspiration noch einen schwachen Hauch über einen in Palladiumchlorürlösung getauchten Papierstreifen. Die Angabe Kühne's, dass auch im aspirirten Blute spectroscopisch die Anwesenheit des Kohlenoxydhämoglobins (vgl. Hoppe-Seylers Angaben im vorjährigen Berichte a. a. O.) nachweisbar sei, gibt Eulenberg zu, dagegen bestreitet er, dass das Kohlenoxyd in den Blutkörperchen „frei“ vorhanden sei (aber in Verbindung mit Hämoglobin? Ref.). Mit  $C_2O_2$  behandeltes Blut gibt nach H. Eulenberg, auch wenn es, zur Trockne verdampft, 2 1/2 Monate später mit destillirtem Wasser übergegossen wird, die spectroscopischen Kriterien des Kohlenoxydblutes, in welchem Falle natürlich vom Vorhandensein freien  $C_2O_2$  keine Rede mehr sein kann. Es ist dies Verhalten nicht ohne Werth für die gerichtliche Medicin, indem man bei Verdacht auf Kohlenoxydvergiftung nur eine beliebige Quantität des fraglichen Blutes in Uhrgläsern einzutrocknen braucht, um deren Lösung nach Monaten spectroscopisch untersuchen zu können. (Die liebenswürdige Art und Weise, mit welcher Herr Eulenberg



in einer Anmerkung zu dem in Rede stehenden Aufsätze meiner Recensionen über sein die giftigen Gase betreffendes Werk gedenkt, halte ich seiner gekränkten Autoreneitelkeit zu Gute, bedaure aber ihm den Trost rauben zu müssen, dass ich meine nur theilweise anerkennende Kritik aus dem Grunde so und nicht anders verfasst habe, weil, wie der Autor raisonnirt, er mich nicht citirt habe (*risum teneatis, amici!*) Ich gebe ihm die feste Versicherung, dass er sich auf einem Irrwege befindet und dass nur die Rücksicht auf wirkliche Unrichtigkeiten, auf den obsoleten pathologischen Standpunkt des Verfassers und dessen Manier, sich à la Orfila quasi als Anfang einer neuen Aera in der Lehre der giftigen Gase hinzustellen und selbst Entdeckungen früherer Autoren (vergl. die Beispiele in meiner Kritik) dadurch sich zu vindiciren, dass er — selbst wenn er sie aus von ihm citirten Büchern kennen muss — deren Namen verschweigt, die Kritiken dictirt hat, zu welchen ich „mich berufen fühlte“, da ich von den Redactionen der betr. Blättern gradezu dazu aufgefordert wurde. Uebrigens scheint mir das Verstecken einer solchen persönlichen Bemerkung in die Note zu einem Aufsätze, wohin sie nicht gehört und deshalb auch nicht gesucht wird, unpassend).

Die neueren Arbeiten von Traube, Pokrowsky u. s. w. über Kohlenoxyd haben für den Pharmaceuten kein Interesse. Dagegen glauben wir hier einer Abhandlung über die

*Minenkrankheit oder Pionierkrankheit* von Th. Scheidemann (Vierteljahrsschr. f. ger. Med. N. F. V, 181) gedenken zu müssen. Man hat die eigenthümlichen Zufälle, welche durch die in den Minen durch Pulverdampf hervorgebrachten Gase bedingt werden und die die oben angegebenen Namen bekommen haben, bisher auf Schwefelwasserstoffvergiftung bezogen. Eulenberg (vgl. uns. vorj. Bericht p. 106) hat zwar schon auf das Fehlen von Schwefelwasserstoff im Pulverdampf hingewiesen, aber die bei genauere Prüfung nicht stichhaltige Theorie aufgestellt; dass zwei Formen dieser Affection beständen, von denen die eine durch Kohlensäure, die zweite durch Kohlenoxyd bedingt werde. Scheidemann, der die Affection bei Graudenz nicht selten selbst beobachtete, hat das entscheidende Moment, welches gegen eine Schwefelwasserstoffvergiftung spricht, hervorgehoben, nämlich dass auch der Dampf von Schiessbaumwolle die nämliche Erkrankung, und zwar sogar in höherem Grade hervorruft, indem dabei mehr Kohlenoxyd entwickelt wird. Auch stimmt die Reihe der Erscheinungen gar nicht mit denen der sog. Vidangeurs in Paris beim Reinigen der Kloaken. In Hinsicht der entstehenden Gase mögen hier aus Scheidemann's Arbeit die Angaben von Karolyi Platz finden; nach diesem liefert Schiessbaumwolle 28,55—28,95% Kohlenoxyd, 19,11—20,82% Kohlensäure, 7,24—11,17% Grubengas, 3,16—8,83% Stickstoffoxydul, 8,57—12,67% Stickstoff; Jagdpulver von 78,99% Salpeter, 9,84% Schwefel und 11,17% Kohle liefert 41,12% Stickstoff, 52,67% Kohlensäure, 3,88% Kohlenoxyd, 1,21% Wasserstoff und 0,60% Schwefelwasserstoff; österreichisches Geschützpulver von

73,78% Salpeter, 12,80% Schwefel und 13,39% Kohle dagegen 37,58% Stickstoff, 42,74% Kohlensäure, 10,19% Kohlenoxyd, 5,93% Wasserstoff, 2,70% Grubengas und 0,86% Schwefelwasserstoff. Nach mehr Kohlenoxyd würden nach ihrem Kohlengehalte das österreichische Sprengpulver (21,4 Kohle), das französische Minenpulver (18 Kohle) und das neuere Preussische Kriegspulver (16 Kohle) liefern. Hiermit steht indessen einigermaassen im Widerspruche die Analyse der in den Minengallerien enthaltenen Gase von Poleck in Neisse, die somit ein variables Gemenge der Explosionsgase mit atmosphärischer Luft (23—95%) darstellen; dort kommen nur 0,9—4,5% Kohlensäure, 0,4—5,0% Kohlenoxyd und 0—0,0059% Schwefelwasserstoff vor.

Gegen die in Rede stehende Affection ist früher von Josephson der *Kalmusen* empfohlen, den Scheidemann jedoch nicht probirt fand. Der letztere hat einen Respirator, durch welchen die Kohlenoxyddämpfe in *Kupferchlorür* aufgefangen werden, für die in Gallerien arbeitenden Pioniere empfohlen, was gewiss praktischer ist.

### 3. Kohlensäure.

*Vergiftung durch narkotische Dämpfe in einem ungebrauchten Theerkessel* von Nowell (Lancet, I, 10. 10ten März.). In einer Theerdestillation verunglückte ein Arbeiter beim Hinabsteigen in einen länger als eine Woche ausser Gebrauch gesetzten, 8 Fuss tiefen Kessel, der durch kurze Röhren mit einem anderen in Zusammenhang stand. Nach einem über eine Stunde anhaltenden Zustande von Insensibilität gerieth er in grosse Anfeuerung, schrie und versuchte die Umgebung zu schlagen und zu beissen. Diesen Zustand constatirte man auch bei der 3 Stunden nach dem Vorfalle stattfindenden Aufnahme in's Hospital, sobald Pat. berührt wurde; daneben bestand Bewusstlosigkeit, Pupillenerweiterung, kühle Haut bei einem Pulse von 50 regelmässigen Schlägen in der Minute, ruhiger Respiration und kaum gestörter Sensibilität. Nach einer halben St. konnte er Flüssigkeiten schlucken und nach einer weiteren halben St. öffnete er die vorher festgeschlossenen Augenlider, sprach deutlich und vernünftig und erkannte seine Umgebung. Der Urin enthielt etwas Zucker. — Richardson (Brit. a. for. med.-chir. Review. April. p. 541.) hält den Fall für eine *Kohlensäurevergiftung*, wofür in der That die Symptomatologie einige Anhaltspunkte bietet, doch können ebenso gut dabei Kohlenwasserstoffe als ätiologisches Moment betrachtet werden. Ganz anders stellen sich die Fälle von anscheinend mehr chronischen

*Intoxicationen bei Arbeitern in Gasfabriken.*, welche Barclay und Page im St. Georges Hosp. (Lancet, II, 19. Nov.) beobachteten. Hier sind plötzliche Krampfanfälle, anfangs ohne, dann mit Verlust des Bewusstseins, denen ein Zustand von Depression folgte, rothes, gedunsenes Gesicht, Nasenbluten, Ekel und Erbrechen, klonische Krämpfe in den Extremitäten, Kopfschmerzen, die

Symptome, welche nach Anwendung von Abführmitteln schwanden; Puls von 100 Schlägen, Temp. 38°; der Urin enthielt kein Zucker.

#### 4. Schwefelkohlenstoff.

*Toxicologie*, von Em. Flies (Berl. klin. Wchschr. 32) und T. Gallard (L'Union med. № 22. 23. 24.) Flies theilt einen Fall von Erkrankung eines Arbeiters in einer Oelfabrik mit, in welcher das Oel mittelst Extraction durch Schwefelkohlenstoff gewonnen wurde. Die Aetiologie wird dadurch gesichert, dass auch andere Arbeiter in ähnlicher Weise erkrankten und Alle zuweilen an Exaltationen und Hallucinationen litten, so dass sogar Einer nur mit Mühe von der Ermordung seiner Familie zurückzuhalten war. Bei dem betr. Kranken entwickelte sich gleichmässige Schwäche und Unbeholfenheit erst der beiden unteren, später auch der beiden oberen Extremitäten, verbunden mit dem Gefühl von Kriebeln und Kälte in Fingern und Zehen, ausserdem erschienen die Sehobjecte nicht scharf abgegrenzt, auch litt Pat. an Schwindel, Benommenheit des Kopfes, Verwirrung der Gedanken, später jedoch nur noch an etwas Gedächtnisschwäche; angeblich soll auch etwas Abnahme der Wohlbeleibtheit stattgefunden haben. Flies constatirte mässige Mydriasis, selbst bei Sonnenschein, gleichartige süssliche Geschmacksempfindung für Quassia, Tinte und Essig, keine wesentliche Veränderung der Hautsensibilität, den Gang dem eines Tabetikers ähnlich, ungeschickte Bewegungen der oberen Extremitäten, Verzögerung der electromusculären Contractilität, Se- und Excretionen, Circulationen und Resp. normal. Der Geschlechtstrieb cessirte gänzlich. Auf die Anwendung stabiler Ströme, die vom Gehirn zum Rückenmark gingen, stellte sich nach 3 Sitzungen die Perceptionsfähigkeit der Retina und normale Pupillenbeschaffenheit wieder her, nach 29 Sitzungen nahmen Kräfte und Geschicklichkeit der Extremitäten, die sich schon nach der 6ten Sitzung besserten, so weit zu, dass Pat. wieder arbeitsfähig war. Beiläufig erwähnt Flies einer acuten Intoxication in der nämlichen Fabrik, wo ein Arbeiter beim Reinigen eines Schwefelkohlenstoffreservoirs bewusstlos wurde und nach einer Stunde unter Zeichen der höchsten Exaltation sich erholte. Die Gefahren, welche die Oelfabrication unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff bedingen kann, scheinen von vornherein nicht gross zu sein, weil dieser Stoff sich bei derselben stets innerhalb hermetisch geschlossener Behälter befindet, in den Fabrikräumen bemerkt man keinen Geruch; doch können natürlich Unvorsichtigkeiten die Arbeiter in Berührung mit grösseren Mengen bringen, auch kann der Umstand, dass sie täglich öfter aus den Abflussröhren durch Oeffnung von Hähnen Proben zur Prüfung der Reinheit der Producte mittelst Geruch und Geschmack entnehmen müssen, von Einfluss sein.

Die Union médicale enthält einen klinischen Vortrag von T. Gallard über die Vergiftung durch Schwefelkohlenstoff bei den Arbeitern in Fabriken von vulcanisirtem Kautschuk, anknüpfend

an einen Fall im Hosp. de la Pitié, welcher einen bereits früher von Delpech behandelten, dann mehrere Jahre, wo er anderen Beschäftigungen nachging, gesund gewesen und beim Wiedereintritt in die Fabrik von Neuem erkrankten Mann betrifft. Interessant ist es, dass nach der Heilung der erstmaligen Affection der Kranke durch das Zusammenwohnen mit einem Arbeiter der Fabrik, dessen Kleidungsstücke von Schwefelkohlenstoff in der Fabrik imprägnirt waren, von Neuem recidiv wurde.

Sehr interessant ist eine über denselben Gegenstand handelnde These von J. B. Tavera (De l'intoxication par le sulfure de carbone. Paris. 1865), welche mehrere neue Fälle enthält und auch für die Symptomatologie der Vergiftung nicht ohne Interesse ist. So wird bei Gelegenheit der Geschichte einer Kaoutschukarbeiterin mitgetheilt, dass beim weiblichen Geschlechte der Schwefelkohlenstoff eine Vermehrung der Quantität der Menstruation hervorruft, so dass dieselben zur Zeit der Regeln die Fabrik zu verlassen genöthigt sind. In demselben Falle wurde auch Verlust des Vermögens zur Coordination der Bewegungen, mit der Intoxication selbst schwindend, beobachtet. Ein zweiter Fall zeigte die (Jahresbericht für 1865) besprochene Anästhesie der Cornea, welche Bergeron zu seinen bekannten Untersuchungen an Thieren über dies Phänomen, die Tavera in extenso mittheilt, Anlass gab. Derselbe Fall bot als neue Phänomene Zittern der Glieder, so anhaltend und intensiv, dass es sich dem Tremor bei Alcoholismus näherte, und unfreiwillige Samenergüsse dar. In einem dritten Falle persistirten Sehstörungen, welche nach dem Befunde mit dem Augenspiegel wohl auf beginnende Atraphie der Optici zu beziehen sind. Therapeutisch wurde in diesen Fällen auch der Phosphor nach der Empfehlung von Delpech gebraucht.

Wir gedenken schliesslich noch einiger Versuche an Thieren, welche Cloez (Comptes rend. T. LXIII. p. 185) mit Schwefelkohlenstoff an Thieren anstellte, woraus hervorgeht, dass 5 $\frac{0}{10}$  desselben in einer geschlossenen Atmosphäre kleinere Thiere (Ratten in 4, Kaninchen in 9 Minuten) tödtet und dass die Einwirkung auf Vögel sehr rasch, auf Frösche sehr langsam geschieht. Cloez hat diese Beobachtung technisch zur Tödtung der in Gängen lebenden Ratten und Mäuse verwerthet.

##### 5. Alkohol.

*Ueber die Vertheilung des Alkohols im Thierkörper*, von Dr. Hugo Schulinus (Archiv für Heilk. H. 2. p. 97). Diese unter Buchheim in Dorpat ausgeführte Untersuchung ist eine Erweiterung der Arbeiten von Perrin, Lallemand und Duroy (vgl. Jahresb. für 1860). Schulinus untersuchte Blut, Lungen, Leber, Nieren, Gehirn, Muskeln, Magen mit Inhalt und bisweilen auch den Dünndarm von Thieren, denen er grössere Quantitäten Spiritus von 45 Gewichtstheilen Alkohol gegeben und die er während der Intoxication getödtet hatte, in Bezug auf den Alkoholgehalt

der einzelnen Theile. Die Organe wurden  $1\frac{1}{2}$  Stunden über den Augenblick hinaus, wo Chromsäurelösung keine Spur grüner Färbung mehr annahm, destillirt, was eine Zeit von meistens 6—7, oft von 20 Stunden erforderte. Da das Destillat, welches einen starken Geruch besass und meist neutral reagirte, nach mehrmaligem Rectificiren in Folge des Auftretens von kohlensaurem Ammoniak alkalisch zu reagiren begann, wurde zur Entfernung desselben vor der letzten Destillation verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Nachdem Schulinus durch Versuche zu der Ueberzeugung gelangt war, dass die eigenthümlichen Riechstoffe im Destillate das specif. Gewicht nicht beeinflussten, und dass das durch Destillation von Arzneien nicht alkoholisirter Thiere mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene geruchlos und vom specifischen Gewichte des Wassers war, glaubte er sich berechtigt, den Alkoholgehalt aus dem specifischen Gewichte der Destillate berechnen zu dürfen. Vorversuche belehrten den Verfasser auch, dass seine Methode nur einen sehr unbedeutenden Verlust von Alkohol zur Folge hatte. Aus seinen Untersuchungen, die 8 Thiere betrafen, schliesst nun Schulinus, dass die Vertheilung des Alkohols im Organismus, entgegen den Angaben der oben genannten Französischen Autoren, eine höchst gleichmässige sei und Gehirn und Leber verhältnissmässig nicht mehr Alkohol aufnehmen als die übrigen Organe. Die Unterschiede in dem relativen Weingeistgehalte der einzelnen Theile sind unbedeutend und findet sich oft verhältnissmässig mehr in Lungen, Nieren und selbst in den Muskeln als in den nach Lallemand und seinen Mitarbeitern bevorzugten Theilen. Das Blut enthält stets mehr Alkohol als die Organe, die keine bestimmte Attraction für denselben besitzen. In Bezug auf die Verhältnisse des Alkohols im Blute machte Schulinus die eigenthümliche Beobachtung, dass dem Aderlassblute kurze Zeit nach der Detraction, nicht aber 18—20 Stunden nachher zugesetzter Alkohol zum Theil verloren geht und schliesst hieraus, dass ein solcher Verlust auch in dem Aderlassblute alkoholisirter Thiere stattfinden müsse. Wichtig ist auch, dass, wie Schulinus weiter fand, niemals der angewendete Alkohol in seiner Totalität wieder gefunden wird und schon 2— $3\frac{1}{4}$  Stunden nach der Einbringung in den Magen der vierte Theil der gesammten zur Aufnahme in das Blut gelangten (resorbirten) Quantität, berechnet durch Abziehen des im Magen und darin zurückgebliebenen Alkohols von der Gesamtquantität, verschwunden ist. Der Urin enthält nach Schulinus stets nur zu geringe Mengen Alkohol, um die Annahme der drei oben namentlich aufgeführten Franzosen, es werde der Alkohol hauptsächlich durch die Nieren eliminirt (aus dem Körper wieder weggeschafft), als richtig erscheinen zu lassen und hält der Autor namentlich unter Berücksichtigung der Versuche von Edm. Baudot (vgl. Jahresber. für 1863), wonach auch nur wenig Alkohol durch Haut und Lungen eliminirt wird, sich zu der Ansicht berechtigt, dass ein grosser Theil Alkohol im Organismus zerstört wird. Diese Arbeit hat, wie sich leicht ergibt, für gerichtlich-chemische Untersuchungen die Bedeutung,

dass sie lehrt, wie zum Nachweise des resorbirten Alkohols nicht bloss Gehirn und Leber, sondern ebenso gut andere Organe benutzt werden müssen. Was den Urin betrifft, so scheint auf denselben zu quantitativer Bestimmung nach Schulinus weniger Gewicht zu legen zu sein; dieser ist aber, um den Nachweis des Alkohols rasch zu führen, bei Vergiftungen mit grösseren Mengen Alkohol der geeignetste Bestandtheil des Körpers. Es erhellt dies vor Allen aus einem

*Fall von Alkoholvergiftung* (Coma alcoholicum), von Bathurst Woodman (Med. Times. Nov. p. 472) beobachtet und mitgetheilt, in welchem die Vergiftung selbst, welche in einzelnen Fällen, besonders bei Abwesenheit des Brantweingeruches, leicht mit Apoplexie (Schlagfluss) verwechselt und durch eine der letzteren Affection angepasste Behandlung (Aderlass u. s. w.) verschlimmert, ja zum tödlichen Ausgange geführt werden kann, durch die Chromsäureprobe in den durch den Katheter aus der Blase entfernten Harn erkannt wurde. Man kann das Reagens, durch Lösen von 1 Theil doppelt-chromsauren Kali in 300 Th. conc. Schwefelsäure dargestellt, direct dem Urin zusetzen; 1 Tropfen alkoholhaltigen Urins färbt 15 Tropfen desselben sofort smaragdgrün.

### 6. Chloroform.

Das letzte Jahr hat ein ziemlich grosses Contingent von Todesfällen durch Anwendung des Chloroforms als anästhesirendes Mittel gestellt, unter denen für den Apotheker nur ein von Hüter in Berlin (Berl. klin. Wchschr. 30) mitgetheiltes von Wichtigkeit ist, weil er den Beweis liefert, dass auf die *Reinheit* des Chloroforms ein höherer Werth zu legen ist, als ihr in neuester Zeit nach dem Vorgange von Casper und van Hasselt zugetheilt ist. Der Chloroformirte Hüter's wurde gleich anfangs nach dem Beginne des Chloroformirens sehr unruhig, dann trat die Anästhesie in auffallend kurzer Zeit ein, und nachdem das mit Chloroform benetzte Tuch entfernt war, wurde das Athmen röchelnd, der Puls klein und unfühlbar und trotz aller erdenklichen Rettungsmittel, welche die Wissenschaft an die Hand gibt, konnte das Leben nicht gerettet werden. Hüter liess nun das von der Charité-Apotheke in Berlin gelieferte Chloroform chemisch untersuchen, und es ergab sich, dass dasselbe keineswegs rein war; nur  $\frac{1}{4}$  destillierte beim richtigen Siedepunkte über ( $62^\circ$ ), das Thermometer stieg dann ziemlich rasch auf  $70-72-75^\circ$  und selbst bei  $80^\circ$  blieb noch ein Rückstand; ausserdem hatte es einen starken Geruch nach Chlorkohlenstoff und Phosgengas (Carbonylchlorür.) Hüter empfiehlt daher mit Recht vor der Anwendung des Chloroforms den Siedepunkt festzustellen, indem er glaubt, dass der bei  $78^\circ$  siedende Chlorkohlenstoff das tödtliche Agens gewesen sei. Es geht aus einer neuen Untersuchung über den

*Zweifach-Chlorkohlenstoff* von Simpson (Pharm. journ. Febr. 446) hervor, dass dieser Stoff ebenfalls ein allgemeines Anästheti-

cum sei, aber das Herz bedeutender afficire als das Chloroform und dass zur Herstellung aus der Narkose viel längere Zeit erforderlich sei. Simpson erklärt ihn deshalb selbst für bedenklicher als das Chloroform, gibt aber, was zur Beobachtung von Hüter nicht stimmt, an, dass das Eintreten der Narkose längere Zeit erfordere. Es ist übrigens gar nicht unmöglich, dass solches mit höher gechlorten Verbindungen verunreinigtes Chloroform häufiger in den Handel gelangen wird, da dasselbe bekanntlich aus Chlorkohlenstoff gewonnen werden kann (durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure). Der Chlorkohlenstoff, dessen sich Simpson bei seinen Versuchen bediente, war zum Zwecke der Darstellung von Chloroform an eine Chloroformfabrik in Edinburgh gesandt worden.

Wie wenig übrigens solche Todesfälle durch Chloroform im Verhältniss zu der grossen Menge von Chloroformnarkosen zum Zwecke chirurgischer Operationen zu bedeuten hat — eine neue Schrift von Sabarth (Das *Chloroform*. Eine Zusammenstellung der über dasselbe gemachten wichtigsten Erfahrungen und Beobachtungen u. s. w. Würzburg, Stahel. 1866) zählt bis Ende 1863 im Ganzen 119, doch hat eine Americanische ärztliche Gesellschaft über 200 gesammelt — lehrt die Angabe Simpson's, dass diese Edinburger Fabrik täglich 7000 zur Narkose ausreichende Dosen (zu 2 Drachmen) versendet, was im Jahre  $2\frac{1}{2}$  Millionen derartige Dosen, entsprechend 5208 Medicinalpfund ausmacht (Duncan, Flockhart & Comp.)

Uebrigens ist auch die *Aufbewahrungsweise* für die Güte des Chloroforms von Wichtigkeit. Dafür sprechen Beobachtungen von Bartscher in Osnabrück (Berl. klin. Wchschr. 33), welcher sich längere Zeit bei seinen Operationen über schlechte Narkose zu beklagen hatte, die nothwendig auf das Chloroform zurückzuführen waren, da er von demselben die doppelte Quantität wie ehemals gebrauchen musste. Stets wirkten die ersten Einathmungen hustenerregend. In Bezug auf dieses Chloroform ergab es sich nun, dass es aus der Droguerie bezogen vollkommen rein war, aber, sobald es im Spitale 8—12 Wochen lang im Schranke gestanden hatte, seinen süsslichen, angenehmen Geruch verlor, einen an Elaylchlorür erinnernden, brenzlichen Geruch bekam, Nasen und Schlund scharf reizte und Salzsäuredämpfe beim Oeffnen der Flasche entsteigen liess. Die Verunreinigungen wurden als Salzsäure, Alkohol und Aethylenchlorid nachgewiesen. Dieselbe Veränderung des Chloroforms, auf welche übrigens schon früher Staedeler die Aufmerksamkeit gelenkt hat, wurde bei einer kleineren Quantität im Hellen aufbewahrten Chloroforms aus einer ganz anderen Bezugsquelle in einer Osnabrücker Apotheke constatirt. Im schwarzen Glase aufbewahrt hielt sich das Chloroform auch bei schwankender Temperatur vollständig, und ist soweit der Einfluss des zerstreuten Tageslichtes lediglich die Schuld an der Zersetzung. Es ist somit dasselbe in dunklen Gefässen und im dunklen Raume aufzubewahren. Das gereinigte Chloroform fand Bartscher zur Narkose sehr tauglich, jedoch grosse Dosen erfordernd. Ref. glaubt diese Beob-

achtungen zur Completirung der S. 327—330 von Prof. Wiggers gegebenen Uebersicht der Arbeiten von Hager, Staedeler, Dragendorff in Bezug auf denselben Gegenstand geeignet und will nur bemerken, dass die tödtlichen Effecte des Chloroforms in neuester Zeit wieder einzelne Chirurgen auf den Aether haben zurückkommen lassen. In Frankreich ist es die Lyoner Schule, an der Spitze Pétrequin, welche bei Anwendung der Anästhesirung mit ganz reinem Aether in 15jähriger Praxis nie schädliche Folgen sah. Der berühmte Pariser Chirurg Velpeau gibt dasselbe in seiner noch bedeutenderen Praxis vom Chloroform an, und da es völlig richtig ist, dass bei Anderen die Benutzung purificirten Aethers Unglücksfälle nicht verhütete, und dass das Chloroform rascher und ruhiger Narkose bewirkt, auch viel bequemer zu handhaben ist, weil man beim Aether eines besonderen Inhalationsapparates bedarf, so glaubt Ref. dem allgemeinen Urtheile deutscher Chirurgen, dass das Chloroform viele Vorzüge vor dem Aether besitze, in jeder Hinsicht beitreten zu müssen. Die *Rév. de Thérap.* (2 u. 18) und die *Comptes rendus* (T. LXX. 5. p. 211) enthalten den vorerwähnten Aufsatz von Pétrequin.

In England ist man (vgl. *Medico chir. transactions*. Vol. XLVII. f. 1864) vielfach darauf gekommen, Chloroform und Aether gemischt anzuwenden; und namentlich hat im Jahre 1866 Rob. Ellis (*Lanc.* I. 6. II. 4) mehrere Aufsätze über die *Anaesthesia by mixed vapours*, welcher 1 Drachme reinen Alkohol von 0,810—0,815 spec. Gew. und 1 Dr. Aether von 0,725 spec. Gew. mischt und damit die Anästhesirung beginnt, dann später Chloroform anwendet, veröffentlicht. Indess ist auch diese Methode nicht fehlerfrei; denn in der *Med. Times* vom 6. Oct. berichtet B. Ludlow über einen Todesfall durch Anästhesiren mit einer Mischung von 1 Th. Chloroform mit 2 Th. rectificirtem Aether.

Finen Fall von *Vergiftung durch Trinken von Chloroform* theilt Board (*Brit. med. journ.* May 26) mit. Es waren 5 Unzen Chloroform statt Schnaps getrunken, und der Tod erfolgte in 6 Stunden plötzlich, nachdem zuvor ein Zustand von Collapsus trotz der Anwendung der Magenpumpe und der Electricität fast continuirlich fortbestanden hatte. Bei der Section fand sich Blutüberfüllung des Gehirns und der Lungen, in letzteren auch einige Blutaustritte, fleckige Röthe der Magenschleimhaut und eigenthümliche chocoladebraune Färbung der unteren Dünndarmpartheien bei gesundem Dickdarm, Fettleber und Nierendegeneration (letztere beide wohl Folge des Trunkes, dem Pat. sehr ergeben war.) Todtenstarre fehlte nicht.

## 7. Cyanverbindungen.

England, das mit Vergiftungen jeder Art so sehr gesegnete Land, hat auch im Jahre 1866 wiederum ein nicht unbedeutendes Contingent zur Vergiftung mit sog. *Venena cyanica* geliefert, von denen die meisten übrigens Bittermandelöl, das ja in unreinem



Zustande stets Blausäure beigemengt enthält, betreffen. Von Intoxicationen mit *Blausäure* selbst theilt Corfe einen Fall (Vergiftung mit  $\frac{1}{2}$  Unze) mit, in welchem der Tod nach 10 Minuten erfolgte und wo Patient in der bis zum Eintritte der Bewusstlosigkeit verliessenden Zeit von 2 Minuten noch im Stande war, eine Treppe hinauf und hinab zu laufen (Med. Times. March 3). Zu den vielen Intoxicationen mit *Bittermandelöl* hat insbesondere der Verkauf dieses Stoffes in den verrufenen Druggist's Shops redlich beigetragen, wovon das Pharmaceutical Journal hinreichende Beweise liefert; es haben alle diese darin angeführten Fälle — ebenso ein eben daselbst mitgetheiltes Fall von Cyankaliumvergiftung — kein Interesse, weil es sich meist dabei um blosse Todtenbeschau handelt. Dass aber die Bittermandelölvergiftung nichts anderes als Blausäurevergiftung ist, beweist sehr deutlich die folgende Mittheilung von Dr. Reginald Thompson (Lancet March 10), die wir hier um so mehr anzuführen uns verpflichtet halten, als neuerdings eine nach Bittermandelöl riechende, aber doch verschieden wirkende Substanz, das *Nitrobenzin*, Object toxiologischer Untersuchung geworden ist:

Ein 57jähriger Barbier nahm 2 Drachmen des zum Parfümiren von Pomade benutzten Bittermandelöls um 10 Uhr 20 Minuten Morgens, eine Stunde nach dem Frühstück. Sofort dargereichtes Wasser und Brechweinstein bewirkten kein Erbrechen. 10 Uhr 40 Min. in das Spital gebracht, war er sprachlos, der Athmen roch stark nach Bittermandelöl, Puls nicht fühlbar, Resp. beschleunigt, Pup. erweitert, Extr. kalt und feucht, livide Färbung des Gesichtes und des ganzen Körpers, Zunge belegt, Schlund und Zäpfchen geschwollen und roth. 10 Uhr 45 Min. Magn. carb.  $\frac{1}{2}$  Unze und eine Mixtur aus Ferr. sesquichl. und Aether. 10 Uhr 45 Minuten Magenpumpe, welche stark nach bittern Mandeln riechende Stoffe entfernte, darnach Erleichterung, Rückkehr des Pulses, Verkleinerung der Pupillen und Wärmerwerden der Extr. Der Kranke wird zu Bett gebracht; 11 $\frac{1}{2}$  Uhr plötzliches Erbrechen, starke Lividität des Gesichtes, mühsame Respiration, Puls 118, vollständige Anaesthetie, Pupillenverengerung, unwillkürlicher Stuhlabgang, starke Abnahme der Frequenz des Pulses, der Temperatur und der Resp. Trotz kalter Begiessungen und Anwendung der Elektrizität erfolgte der Tod um 12 $\frac{1}{2}$  Uhr; die Respirationen überdauerten den Herzschlag. Section 24 $\frac{1}{2}$  Stunden nach dem Tode. Rigor mortis vorhanden. Hirnhäute und Gehirn sehr blutreich, Ventrikel leer. Das Gehirn roch eigenthümlich, doch nicht ganz deutlich nach Blausäure. Lungen hyperämisch, von schaumiger Flüssigkeit erfüllt. Linker Ventrikel fest contrahirt, rechter nicht zusammengezogen, ein Fibringerinnsel einschliessend. Blut flüssig, Magen viel blutiggefärbten Schleim enthaltend, nach bittern Mandeln riechend, die Schleimhaut an der grossen Curvatur entzündet, Fauces ödematös.

## 8. Nitrobenzin.

Zur *Toxicologie des Nitrobenzins* von Dr. Schenk in Graudenz und Dr. Müller in Varel (Vierteljahrsschr. f. ger. Med. N. F. IV. 2. p. 327), sowie von Dr. P. Guttman (Reichert's Arch. H. 2. p. 196). Im Anschluss und theilweise im Gegensatz zu den Mittheilungen von Letheby (vgl. Jahresber. für 1864 V. p. 119) werden die beiden folgenden Fälle von Nitrobenzinvergiftung, die sich auf deutschen Boden ereignete, veröffentlicht.

Ein 18jähriges; im fünften Monat schwangeres Mädchen verschluckte absichtlich etwa 2 *Drachmen* Nitrobenzin; eine Viertelstunde darauf trat nach dem Genuß von Kaffee *Uebelkeit und Erbrechen*, Sausen im Kopfe und so grosser Schwindel ein, dass sie das Bett suchte, wo sie bald das Bewusstsein ganz verlor. Einige Stunden später constatirte Sch. auffallende Lividität der Haut, ganz besonders in dem *ungemein gedunsenen Gesichte*, am Halse und an den Nägeln, Vorgetriebense der Augäpfel, starke Lividität der Sclerotica und Injection der Bindehaut; *ausserordentliche Erweiterung der auf die stärksten Reize nicht reagirenden Pupillen*, etwas erhöhte Temperatur des Kopfes, regelmässigen Herzschlag, *Puls 120*, starkes Pulsiren der Carotiden und Schläfenarterien; ab und zu tonische Krämpfe der Flexoren, besonders der oberen Extr. und der Kaumuskeln; regelmässige, doch etwas erschwerte Respiration; Rasselgeräusche in den grösseren Bronchien; starke Eingenommenheit des Sensoriums, so dass sie auf vorgelegte Fragen unzusammenhängend und inarticulirt antwortete, während sie auf scharfe Gerüche und Hautreize normal reagierte. Lippen und Mundschleimhaut waren ebenso livid wie die äussere Haut, *der Athem roch intensiv nach Bittermandelöl*, so dass Schenk eine Blausäurevergiftung vermuthete und Ammoniak verordnete; später instituirte er einen Aderlass, wobei das Blut ausserordentlich wenig Neigung zum Gerinnen zeigte. Nach einer Stunde entwickelte sich vollständiges Coma mit tiefer unregelmässiger Resp., vollständiger Trismus, Unvermögen zu schlucken und tonischen Krämpfen der Flexoren, wogegen Sch. Essig innerlich und äusserlich, kalte Umschläge, Senfspiritus verordnete. Nachdem etwa 8 Stunden nach der Vergiftung reichliches Erbrechen stark nach Bittermandelöl riechender Massen erfolgt war, schlug Pat. zum ersten Male wieder die Augen auf und schon eine halbe Stunde später waren die Krämpfe gewichen und konnte Pat. auf Fragen schwach antworten; hierauf ruhiger Schlaf. Auch am folgenden Tage war noch Cyanose vorhanden, das Gesicht jedoch nicht mehr so gedunsen, *Puls 120*; *die ausgeathmete Luft roch nicht mehr nach Bittermandelöl*, und starke Schwäche, Sausen und Brausen im Kopfe abgerechnet, fand sich Pat. vollkommen wohl. Dass ihr ärztlicher Beistand geleistet, wusste sie nicht. Auf die Gravidität hatte die Intoxication keinen Einfluss.

Der Fall von Müller betrifft einen 19jährigen Menschen, der 1 Theelöffel voll Nitrobenzin kostete, wonach anfangs *weder Uebel-*

*keit noch Schmerzen* sich einstellten, dann aber nach 1 Stunde Schläfrigkeit und nach  $2\frac{1}{4}$  Stunden stärkeres Unwohlsein, welches den Kranken sich niederzulegen zwang, eintrat.  $\frac{1}{4}$  Stunde später fand ihn sein Vater bewusstlos, eigenthümlich schnarchend, die Arme im Ellbogengelenk krampfhaft flectirt, und 2 Stunden hiernach constatirte der Arzt fahle Farbe der trockenen, von blauen Venen durchzogenen Haut, stertoröses, beschleunigtes, mühsames Athmen, *vollen Puls von 110 Schlägen, mässige Erweiterung der auf Lichtreiz reagirenden Pupille*; der Mund war mit enormer Kraft zusammengekniffen, *die Extremitäten durchaus schlaff*, den Gesetzen der Schwere gehorchend. Starker Bittermandelgeruch in der Nähe des Kranken. Brechmittel, Aderlass, welcher 10 Unzen schwarzes, langsam gerinnendes, nicht nach bitterm Mandel riechendes Blut zu Tode förderte; so wie Stimulantien blieben wirkungslos und der Tod erfolgte circa 27 Stunden nach der Vergiftung bei zunehmender Athemnoth, gleich frequentem, später aussetzenden Pulse und mittelweiten Pupillen. 6 Stunden nach der Intoxication war Schweiss eingetreten, der bis zum Tode anhielt, und *2 Stunden vor dem Tode constatirte M. noch fortwährend den Bittermandelgeruch des Athmens*.

Guttman studirte auf Anregung von Prof. du Bois Reimond die Wirkung des *Nitrobenzins* auf Frösche, Säugethiere und Vögel. Bei Fröschen bewirkt es zuerst Mattigkeit, dann Stillstand der Respiration und schliesslich vollständige Lähmung, welche die electriche Prüfung der Nerven und Muskeln als auf einer Einwirkung des Giftes auf die Nervencentra erweist. Im Lähmungsstadium cessirt die Reflexbewegung ganz, Herzthätigkeit und Kreislauf bleiben intact. Die Wirkung des Giftes zeigt sich sehr langsam, und bis zu vollständiger Lähmung vergehen sowohl bei subcutaner als bei innerer Application 1—2 Stunden; sehr intensiv wirkt verdampfendes Nitrobenzin, wo ein einziger Tropfen genügt, Frösche in 3—4 Stunden zu tödten. Völlige Erholung der vergifteten Frösche tritt niemals ein. Die Symptome bei Warmblütern (Taubel, zuletzt Sopor, Mydriasis, Paralyse) lassen das Gift als Narcoticum erscheinen; Conrulsionen fehlen, Respiration und Herzaction sind nicht bemerklich verändert, dagegen sinkt die Körpertemperatur beträchtlich. Die Angabe Letheby's, dass das Gift erst nach sehr langer Zeit im Körper wirke, fand G. nicht bestätigt, indem schon nach 1—2 Stunden Narkose und Parese sich zeigen. Die Resorption des Nitrobenzins geschieht so rasch, dass schon 25 Minuten nach subcutaner Injection von 3 Grm. das Carotisblut das Gift nachweislich enthält. Anilin vermochte G. weder im Harn noch in Leber, Gehirn, Herz und Nieren bei einem mit 4 Grm. Nitrobenzin vergifteten Kaninchen nachzuweisen (entgegen Letheby und Ollivier und Bergeron, welche die Umwandlung des Nitrobenzins in Anilin innerhalb des Organismus nachgewiesen haben wollen) — Nitrobenzindämpfe afficiren die sonst für abnorme Gase so sehr empfindlichen Vögel nur langsam und bedarf es einer sehr starken Dichtigkeit der Dämpfe (von mehr als 1 Ccm.), um nach

2—3 stündlicher Einathmung den Tod von Hänflingen und Zeisigen herbeizuführen.

#### 9. Carbolsäure.

Dass diese Säure, welche das *Kreosot* jetzt bei uns in den Officinen fast verdrängt hat (vgl. über dessen Verhalten zum Phenylalkohol S. 343 dieses Berichtes) caustische Eigenschaften besitzt, hat in einem besonders erschienenen Memoire über dieselben Bo-boeuf unter Angabe von Fällen nachgewiesen, bei denen die Phenylsäure, entweder zum Aetzen angewendet oder zufällig, heftige Verbrennungen bedingte (*Mémoire adressée à l'académie des sciences sur l'acide phénique etc. etc. Propriétés du phénol sodique etc. Paris, 1865*). Dies soll auch vorkommen können, wenn man die Carbolsäure nach Angabe von Lemaire gegen die *Stiche von Insecten* (Wespen u. s. w.) benutzt und ist hier überall nach Bo-boeuf's Ansicht das *carbolsaure Natron* (Phénol sodique) zu verwenden, das durch sein Alkali ausserdem neutralisirend wirkt, und das, abgesehen von seinen in der Morgue zu Paris und anderswo approbirten antiseptischen Eigenschaften, besonders günstig bei Verbrennungen wirken soll, wo es die Blasenbildung hindert, den Schmerz sofort stillt und die Heilung fördert.

Die Arbeit von Francois-Louis Parisel (*De l'acide phénique au point de vue pharmaceutique. Paris, J. B. Baillière 1866*), welche für die Anwendung des früher nicht genau gekannten *carbolsauren Ammoniaks* als Desinficiens das Wort redet, gehört nicht in das Bereich unseres Referates. Zur Aetzung vergifteter Wunden wird sich dasselbe wohl kaum eignen, da es Blasenbildung hervorruft; hier ist vielleicht am Platze.

*Pennès Liqueur antiseptique*, welcher nach der Mittheilung seines Urhebers (*Gaz. des hôp. 136*) nach 20jährigen Erfahrungen bei Stichen und Bissen giftiger Thiere und nach 5jährigen bei Verletzung durch Sectionen untrüglich wirkt. Es besteht derselbe aus 8 Theilen reiner Phenylsäure und 2 Th. Bromwasserstoffsäure und soll auch zu 10 Tropfen in 500 Grm. eines adstringirenden Syrops bei Cholera als Excitans gute Dienste leisten.

#### 10. Anilinfarben.

Th. Clemens (*Deutsche Klinik № 14*) u. W. Whalley (*Med. Times. Sept. 1.*) bringen Beiträge zur Toxicologie *arsenhaltiger* Anilinfarben. Clemens beschreibt einen Fall von Phlegmone der Hand mit nachfolgender, durch drei monatliche elektrische Behandlung beseitigter Gefühls- und Bewegungslähmung derselben; als Ausgangspunkt wird eine kleine Hautwunde am Finger bezeichnet, die beim Nähen in längern Contact mit Seidenfäden kam, welche mit nicht von Arsensäure befreitem *Fuchsin* gefärbt waren. Zur Stütze der Diagnose auf Arsenintoxication wird die auffallende Trockenheit der Handfläche im Verlaufe der Lähmung hervorgeho-

ben. W. Whalley sah einen günstig verlaufenen Fall von Arsenvergiftung bei einem 13jährigen Knaben bedingt durch sogenannten *Magentastaub*, ein zum lithographischen Druck verwendetes Färbemittel, welches trotz der gegentheiligen Versicherung sehr arsenhaltig war; die beobachteten Symptome waren Blässe, Schwellung der Lippen, Nasen und Augenlider, Lichtscheu, Kopfschmerz, Trockenheit im Halse, trockner Husten, Uebelkeit, Appetitlosigkeit, Stuhlverstopfung und Kolikanfälle. Auch die Mutter war nach 2tägiger Beschäftigung mit Magentastaub ähnlich erkrankt.

## 11. Petroleum.

Die giftige Wirkung dieses Stoffes musste schon mehrfach vom Ref. in diesem Jahresberichte (vgl. u. A. den vorjährigen Bericht p. 235) hervorgehoben werden. Das letztverflossene Jahr liefert uns nun sogar einen *Giftmordsoersuch* mit Petroleum, den Dr. Petrinelli zu Brescia an dem Kinde eines Concurrenten durch seine Magd vollziehen liess, jedoch ohne tödtlichen Ausgang. Man findet eine kurze Notiz über diesen Fall im Novemberhefte des Journ. de Chim. med. (p. 597).

Bekanntlich ist das Petroleum in neuester Zeit vielfach als *Krätzmittel* benutzt, freilich schon wieder vom Perubalsam und vom Storax überholt worden, zumal da verschiedene Autoren die sichere Wirksamkeit in Abrede stellen. In dieser Beziehung macht nun J. B. Gille (Presse med. 38.) darauf aufmerksam, dass nach den Untersuchungen von A. Chevallier (Journ. de Chim. med. Fevr. p. 87) das Petroleum des Handels ganz verschiedene Beschaffenheit habe, die es zur Beleuchtung mehr oder minder qualificirt erscheinen lasse. Hille meint deshalb, dass man mit den einzelnen Bestandtheilen des Oeles experimentiren müsse, um zu erfahren, welcher derselben ein Gift für die Krätzmilben sei. Von diesen Bestandtheilen ist neuerdings einer, das

*Rhigolen*, von Bigelow in Boston (Boston med. a surg. journ. Avr. Bull. de Thér. LXXI, p. 29) als locales Anästheticum empfohlen worden. Richardson in England und nach ihm verschiedene Andere haben den Aether in besonderen Apparaten verstäuben lassen und zum Zweck chirurgischer Operationen auf die zu operirenden Theile angewandt. In dieser Beziehung soll nun das Rhigolen (von *ῥίγος*, Kälte so genannt), das flüchtigste der Kohlenwasserstoffe, die im Petroleum enthalten sind, und von denen einzelne als Benzolen, Kerosen, Kerosolen, Gazolen bezeichnet sind, indem es schon bei 58° siedet, und auch als das leichteste derselben (spec. Gew. von 0,625) vor den *Kerosolen*, das Prof. Simpson in Edinburgh empfahl, welches einen höheren Siedepunkt (28° C.) und ein spec. Gew. von 0,633 hat, und auch vor dem Aether u. a. Substanzen Vorzüge besitzen. (Vgl. auch S. 342 des diesm. Berichtes).

## 12. Nitroglycerin.

*Toxicologie* von A. Werber in Freiburg (Deutsche Klin. 49). W. erklärt die Divergenz der Ansichten der Autoren über die Giftigkeit des Nitroglycerins durch die Zersetzlichkeit des Präparates und constatirte selbst bedeutendes Abnehmen der Stärke eines von ihm bereiteten Nitroglycerins bei sorgfältiger Aufbewahrung nach  $\frac{3}{4}$  Jahren, während es sich bis dahin gut gehalten hatte. Seine Experimente erstrecken sich auf Frösche, Tritonen, Blindschleichen, Hühner, Tauben, Meerschweinchen und Kaninchen und thuen dar, dass das Nitroglycerin, wenn es in eine zur Resorption geeignete Form gebracht ist, schon in äusserst geringen Dosen Thiere tödtet (Kaninchen starben nach 2 Tropfen). Auch fand er, was Onsum übrigens früher schon vermuthete, dass es von der unverletzten Haut des Menschen aufgesogen wird und Kopfschmerz verursacht, wodurch es also zu der von Albers (vergl. Jahresber. für 1864) empfohlenen Anwendung zu localer Anästhesie nicht geeignet erscheint. Das Blut eines mit Nitroglycerin vergifteten Hahnes wirkte auf Frösche giftig. Morphinum erwies sich als Antidot unwirksam. Die Schlussätze, zu denen W. durch seine Versuche gelangt, sind: Das Nitroglycerin gehört, sowohl was die Kleinheit der erforderlichen Dosis als die Schnelligkeit seiner Wirkung betrifft, zu den heftigsten Giften und wird in letzterer Beziehung kaum von Blausäure und Nicotin übertroffen. Es ist für seine Wirkung gleichgültig, von welcher Applicationsstelle aus es aufgenommen wird. An der Applicationsstelle wirkt es nicht reizend. Seine Wirkung wird verstärkt, wenn es in einer leichter resorbirbare Form (Lösung oder Emulsion) gereicht wird. Gewöhnung an das Gift findet nicht Statt, wahrscheinlich sogar cumulative Wirkung. Bei Fröschen wirkt es ähnlich, wie Strychnin, nur nicht in so kleinen Dosis, bei Warmblütern mehr wie Blausäure. Seine Action ist zunächst auf Gehirn und verlängertes Mark, später auf das Rückenmark gerichtet. Auf die motorischen Nervenstämme wirkt es nicht vom Blut aus, sondern ihre rasch eintretende Lähmung ist Folge der Ueberreizung während des Tetanus. Die sensiblen Nerven afficirt es nicht, Herzbewegung und Respiration werden beschleunigt, jedoch nur vom Rückenmark aus. In der Leiche ist das Blut flüssig und dunkel (Zeichen des Erstickungstodes). -- Bei der Bereitung des Nitroglycerins hat Werber nie Kopfschmerzen verspürt.

Eine tödlich verlaufene Intoxication mit Nitroglycerin in Woolwich theilt das Journ. de Chim. med. (Dec. 652) nach der Times mit. Die Quantität des genossenen Giftes betrug 1 Unze; als Symptome werden heftige Koliken und das Auftreten schwarzer Flecke auf der Haut angegeben und soll der Tod in 4 Stunden erfolgt sein.

### β. Gifte und Arzneimittel des Pflanzenreiches.

#### 1. Fungi.

*Hymenomyceten.* *Toxicologie* von Letellier (Gaz. med. de Paris. 11) und Emil Boudier (Des champignons au point de vue de leurs caractères usuels, chimiques et toxicologiques. Paris, Bailière. 131 S. in 8. Mit 2 Taf.)

In einem Vortrage Letellier's in der Sitzung der Académie de med. vom 13. März wird die Wirkung des *Amanitins*, des eigentlich toxischen Principis der giftigen Pilze der Gattung *Agaricus Sectio Amanita*, welches als nicht krystallinische, feste, nur durch Jod und Tannin fällbare Pflanzenbase bezeichnet ist, als identisch mit dem des Narceins dargestellt. *Agaricus bulbosus* und dessen Varietäten enthalten nach L. ausserdem ein scharfes giftiges Princip und zur Behandlung der Pilzvergiftung sind ölige Emeto-cathartica und concentrirte Decocte gerbsäurehaltiger Stoffe vorzugsweise zu empfehlen.

Die von der Academie mit dem Orfila'schen Preise gekrönte Schrift Boudier's ist zweifelsohne die wichtigste Studie über essbare und giftige Pilze in toxicologischer und chemischer Hinsicht; doch glaubt Ref. für dieses Mal von der Mittheilung der verschiedenen neuen Facta, welche dieselbe enthält, Abstand nehmen zu müssen, weil im Laufe des Jahres 1867 eine mit neueren Erforschungen des Verfassers bereicherte Deutsche Ausgabe erscheinen wird.

Ein Fall von Vergiftung mit *Amanita citrina* wird von Taylor (Guy's Hosp. rep. Vol. XI. 16) berichtet. Drei Personen, eine Mutter und 2 Kinder erkrankten nach dem Genusse eines Pilzgerichtes, das Taylor als aus *Amanita citrina* bestehend erkannte; 1 Kind starb am 2. und die Mutter am 5 Tage. Die Symptome waren theils Erbrechen und Purgiren, theils, und besonders gegen Ende der Vergiftung Stupor und Insensibilität, bei dem Kinde auch Convulsionen. Bei dem von Taylor beobachteten Kinde war Pupillenerweiterung vorhanden. Die an den Fall geknüpften Bemerkungen über giftige Pilze sind irrelevant.

*Hyphomyceten.* Zur Toxicologie dieser Pilze mag hier das Factum erwähnt werden, dass eine Familie von 3 Personen nach dem Genusse völlig verschimmelten Schwarzbrodes an Koliken, Erbrechen und Krämpfen erkrankten und ein 5jähriges Mädchen starb, während die Erwachsenen gerettet wurden (Pharm. Zeitschr. für Russl. 572).

#### 2. Melanthaceae.

*Veratrum viride* L. als Gift von J. B. Buckingham (Amer. med. journ. Oct. 1865. p. 563). Dass auch das aus Amerika vielfach zu uns importirte Rhizoma *Veratri viridis* dem Menschen Gefahr

bereiten kann, beweist wiederum ein Fall, wo zwei Männer aus Versehen statt eines Baldrianpräparates *Tinctura Veratri viridis* tranken und davon hochgradig vergiftet wurden, unter Erscheinungen wie Erbrechen, Pulslosigkeit u. s. w., wie sie die Veratrinvergiftung mit sich bringt. Bei dem Einen scheint die Anwendung von Laudanum den Verlauf der Intoxication abgekürzt zu haben.

In Bezug auf die Dosirung der Präparate von *Veratrum viride* glauben wir, da es sich um eine giftige Substanz handelt, die nicht über eine bestimmte Stärke hinaus vom Apotheker dispensirt werden sollte, auf die Arbeiten von Stöhr (Würzb. med. Zeitschr. VII, p. 90) und C. L. Butler (New-York med. record. 18) hinweisen zu müssen. Nach Stöhr müssen die Gaben der *Resina Veratri viridis* (früher auch als sog. Amerikanisches Veratrin im Handel) doppelt so hoch gegriffen werden, wie die des Deutschen Veratrins, um Wirkung hervorzubringen. Gegen eine Dosirung von  $\frac{3}{4}$ —1 Gran dürfte kaum Etwas einzuwenden sein. Butler gibt eine Tinctur, erhalten durch achttägiges Maceriren von 8 Unzen frischer getrockneter Wurzel in 1 Pinte Wasser, zu 5—10 Tropfen stündlich bis vierstündlich, und ein flüssiges Extract, als Thayers Extract bezeichnet, zu 2—5 Tropfen.

*Colchicum autumnale* L. Forest (Bull. de la Soc. de l'Aube. — Gaz. des hôp. 36) beobachtete einen durch seine Aetiologie (ursächliche Momente) sich auszeichnenden Fall von Herbstzeitlosenvergiftung. Es nahm nämlich ein Mädchen von 18 Jahren 18 Pillen, die 24 Gran *Extractum Colchici*, ebensoviel Coloquintenextract und  $1\frac{1}{4}$  Gran Extr. Opii enthielten und bekam danach in 13 Stunden (bei Zeitlosenvergiftung treten stets die Symptome sehr spät ein) anfangs Erscheinungen, die auf eine Entzündung des Magens und der Eingeweide hindeuteten (Gastroenteritis), später Krämpfe tonischer Art (Tetanus) und Brustkrampf, wobei das Bewusstsein ungetrübt blieb. Der Tod erfolgte 74 Stunden nach der Vergiftung.

*Veratrin bei Iridochorioiditis rheumatica*, von Martin (Montpell. méd. Janv.). Verf. erprobte die günstige Wirkung des Veratrins bei einer heftigen Iridochorioiditis an sich selbst und reiht an die Mittheilung seiner eigenen Krankengeschichte die folgenden Bemerkungen über die Wirkung des Veratrins: Zu 2 Cgm. auf ein Mal genommen, bedingte das Veratrin  $\frac{1}{2}$  Stunde nach seiner Anwendung ein Gefühl von Wärme und Stechen, das vom Magen aus in die andern Theile des Tractus sich fortsetzte, verlangsamte die Herzbewegung und rief Gefühl von Hitze, Kriebeln und Stechen im Gesicht, besonders in dem leidenden Organe und an den Extremitäten hervor; die Sensibilität der Haut war unverändert, an den Muskeln der Gliedmassen traten unwillkürliche Bewegungen ein. Die Dosis lässt sich allmähig vergrößern, so dass Verf. alle 4 Std. 1 Cgm. (pro die 5 Cgm.) nahm; bei dieser Anwendungsweise bedingt Veratrin etwas Nausea und in minder heftigem Grade die angegebenen Störungen der Circulation und Innervation. Die purgative Wirkung beobachtete M. an sich nicht.



## 3. Coniferae.

*Thuja occidentalis.* *Toxicologie* von Medicinalrath Sander in Zellerfeld. (Schuchardt's Zeitschr. Hft. IV. p. 339). Verf. theilt einen Fall von tödtlich verlaufener Vergiftung durch einen als Abortivmittel genommenen Thee von *Thuja occidentalis* (Blätter und Zweige) nebst Gutachten und Obergutachten der Göttinger medicinischen Facultät. Es war danach Abortus eingetreten. Die Symptome bei Lebzeiten, welche nur am Todestage von einem Arzte beobachtet zu sein scheinen, waren besonders Würgen ohne nachfolgendes Erbrechen, Jactation, Betäubung und Anaesthesie bei regelmässigem, schwachen Herzschlage und Pulse. Bei der Section fanden sich sämmtliche Unterleibsgefässe stark mit Blut überfüllt, Magen, Bauchfell, innere Geschlechtstheile und Harnblase in hohem Grade entzündet, im Zwölffingerdarme, Colon und im Magen Sugillationen und freie Blutextravasate; endlich Blutfülle und wässrig gallertartige Ausschwitzung des Gehirns und seiner Häute. Dass die betreffenden Erscheinungen Folge der Einwirkung von *Thuja* sind, von welchem Baume noch botanisch bestimmbare Theile sich vorfanden, glaubt Ref. bei der stark reizenden Wirkung des *Oleum Thujae aethereum*, welches dem Sadebaum ungemein nahe steht, nicht bezweifeln zu können.

*Juniperus Sabina L.* *Toxicologie* von Sander (ebendaselbst p. 345). Ein aus Anlass eines Fruchtabtreibungsversuches durch Sadebaumthee erstattetes Gutachten enthält Angaben über Anwendungs- und Wirkungsweise der *Sabina*, welche als nichts wesentlich Neues enthaltend hier übergangen werden können. Ebenso können wir eine Arbeit von Feld in Neuwied (deutsche Zeitschr. f. Staatsarzneikunde. Hft. 3) mit Fug und Recht hier übergehen.

*Vergiftung durch Kamphin* von Dahlerup (Bibliothek for laeger. Vjhrskr. f. ger. Med. N. F. V. 2. p. 337). In Kopenhagen kam (schon 1862) ein Selbstmordsversuch mit  $1\frac{1}{2}$  Maas Kamphin (mit frisch bereiteter Kalkmilch destillirtes, reines Terpenthinöl) vor, wobei zunächst Erbrechen eintrat, dann ein Zustand von Gehirnreizung (lautes Toben, ohne dass eigentliche Bewusstlosigkeit vorhanden war), hierauf ein Zustand von Collapsus, dessen man durch warme Decken Herr wurde, hiernach Zuckungen, Kopfweh, Schmerz im Halse und Cardialgie, Strangurie und sehr vermehrter Harnabgang. Interessant war es, dass der Veilchengeruch im Urin (derselbe war auch im Athem deutlich) 8 Tage lang anhielt, als die übrigen Krankheitserscheinungen schon längst verschwunden waren.

*Terpenthinlösung bei Behandlung frischer und alter Wunden* von Werner aus Dornach (Gaz. des Hôp. 112. 165). Sehr spärliche Eiterung und äusserst schnelle Heilung beobachtete W. bei der Behandlung frischer und alter Wunden nach Anwendung folgender Terpenthinlösung: Tereb. venet. Grm. 100, Natr. bicarb. Grm. 25, Aquae dest. Grm. 1000 5—6 Tage hindurch gigerirt und filtrirt. Man taucht in diese Lösung eine Compresse, bedeckt da-

mit die Wunde, befeuchtet sie alle 4 Stunde und ersetzt sie nach 12 Stunden durch eine neue.

#### 4. Urticeae.

*Cannabis sativa.* *Toxicologie* von Riedel in Berlin (Deut. Klinik 19). R. erzählt die Vergiftungsgeschichte eines Apothekerlehrlings, der, um die Wirkung des Haschisch zu versuchen, 2 Scr. Extr. hb. cannab. ind. zu sich nahm und nach circa  $\frac{1}{2}$  Stunde in einen rauschartigen Zustand mit stark gesteigertem Bewegungstrieb und unwillkürlichem Auflachen verfiel. Auffallend war der eigenthümliche, ungemein heftige und verbreitete Herzstoss bei mässig vollem Pulse und ruhigem Athmen, das Schelten des Pat., sowie die subjectiven Farbenerscheinungen mit Vorherrschen von Blau und Grün, welche den nach Entfernung eines grossen Theils des Giftes durch ein Emeticum eintretenden Schlaf anfangs störten.

*Ueber Anwendung des indischen Hanfes in der Psychiatrie*, von Böttcher in Carlsfeld (Berl. klin. Wehschr. 16). Vrf. experimentirte mit Tinctura Cannabis an Fröschen, bei welchen erst grössere Erregung, dann Trägheit (Alkoholwirkung Ref.) eintrat, nie aber Tod erfolgte und an Kaninchen, bei denen 30 Tropfen bis zu 1 Drachme innerlich und 40 Tropfen subcutan injicirt Beschleunigung des Herzschlages, kürzeren und etwas mühsameren Athmen, erhöhte Temperatur, nach Verlauf einiger Stunden etwas Unruhe und reichliche Diurese sich zeigten, und die Erscheinungen in 9 Stunden sich verloren hatten. Bei Menschen gab Böttcher  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$  Gr. Extr. Cannab. ind. und die Tinctur zu 15 Tropfen pro dosi, 2 Mal täglich und fand die Präparate von besonders guter Wirkung bei den Prodromen der Seelenstörung, wo sie Präcordialangst und Schlaflosigkeit fast kräftiger wie Opium beseitigen und bisweilen da vortheilhaft wirkt, wo Opium nicht mehr ertragen werden. Bei ausgebildeten Seelenstörungen leistete der ind. Hanf gute Dienste, wo die Heftigkeit durch Gesichts- und Gehörshallucinationen gesteigert wird.

#### 5. Laurineae.

*Kampfervergiftung*, von Lemchen (Journ. f. Kinderkrankheiten. 1865. H. IX und X. p. 290). L. berichtet über einen Fall von Vergiftung eines 20 Monate alten Knaben mit einer kleinen Portion von Solutio Camphorae oleosa. Nach 3 Stunden sah das Kind träge und matt aus und sank eine Viertelstunde später mit bleichem Gesichte besinnungslos zusammen. Etwas später constatirte L. tetanische Steifigkeit, Cyanose des Gesichts, Verdrehung der Augen nach oben und innen, Contraction und Unempfindlichkeit der Pupillen, äusserst schwachen, schnellen Puls, Ungleichmässigkeit des Herzschlages, Verminderung der Sensibilität der Haut und starken Kamphergeruch aus dem Halse. Auf den nur kurz andauernden Opisthotonos folgten bald convulsivische Zuckun-

gen der Extremitäten. Durch ein Emeticum wurden nach Kampher riechende Massen entleert, worauf sich Besserung und am folgenden Tage Genesung einstellte.

#### 6. Santalaceae.

*Oleum Santali citrini aethereum als Trippermittel* von Henderson und Panas (Gaz. hebd. 22 Dec. 1865). Wegen der dringenden Empfehlung dieses Mittels, das in Ostindien längst als Trippermittel bekannt ist (es stammt von dem gelben Santelholze, dem Holze von *Santalum album* L. und *Santalum Freycinetianum* Gaud., nicht von *Santalum myrtifolium*, das nur weisses Santelholz liefert) glauben wir auf die Drogue aufmerksam machen zu müssen. Es lindert die Schmerzen, mindert den Ausfluss in 24—48 Stunden und wird vom Magen ohne Beschwerde ertragen. Gegeben wird es stündlich zu 6 Tropfen in Gallertkapseln. Der Urin nimmt den Geruch des gelben Santelholzes an.

#### 7. Euphorbiaceae.

*Rottlera tinctoria*. Pharmacologie von Drasche (Wien. Wochenschr. 31—34). Die Kamala wird als Bandwurmmittel von Drasche sehr gerühmt, und zwar, weil sie haltbarer als die übrigen Cestodenmittel ist, sich besser als Kusso und Granatwurzelrinde nehmen lässt, und in mittleren Dosen 4—5 leichte, rasch auf einander folgende breiige oder selbst wässrige Stuhlentleerungen (in stärkeren Gaben 10—12) bewirkt, somit die Anwendung eines Purgans überflüssig ist. Besonders eignet sie sich bei schwächlichen Kranken und Kindern. Dosis für Erwachsene 1—3 Drachmen, für Kinder unter 4 Jahren 1 Scrupel, über 4 Jahre Drachme in Wasser oder in Oblaten; am besten Abends 1 Pulver von  $\frac{1}{2}$  Drachme und Morgens 3 gleiche. Für das kindliche Alter eignet sich auch die durch 2tägige Maceration in Spir. V. (1:2) dargestellte Tinctur (Dosis  $\frac{1}{2}$  Unze mit  $1\frac{1}{2}$  Unzen Syr. cort. aur., wodurch eine sehr wohlschmeckende Arznei gebildet ist). Wir glauben die Angaben über dies Mittel hier aufnehmen zu müssen, weil in Bezug auf die Dosis bei den einzelnen Autoren Widersprüche bestehen, die der bisherigen Anwendung des wichtigen Bandwurmmitteis sehr geschadet haben.

*Zur Toxicologie der Euphorbiaceen* von Waring (Pharmac. journ. May. 550). In der ausführlichen Arbeit Waring's finden sich einige interessante Bemerkungen über einzelne Euphorbiaceen in toxicologischer und pharmacologischer Hinsicht. So über die

*Semina Crotonis*, von denen nach Waring ein einziger im frischen Zustande den Tod eines Menschen herbeizuführen im Stande ist, in Bezug auf deren eigenthümliche Präparation in Ostindien. Man kocht sie in Milch, entfernt dann die Cotyledonen und kocht abermals, dann fügt man zu 1 Drachme 2 Drachmen Pulvis Catechu und einige Tropfen Pfeffermünzöl und bildet daraus 2grünige

Pillen, von denen 2 pro dosi genommen werden. Diese Form lobt Waring sehr. Von den

*Semina Curcadis* führt er einen in Europa, wie es scheint, unbekannt gebliebenen Vergiftungsfall von Marrett (Madr. med. journ. Jul. 1861) an, in welchem 15—20 Samen in 1½ Stunden Brennen im Schlunde und Magen, Erbrechen, heftige Diarrhoe, Wadenkrämpfe und tonische Convulsionen bedingten, dabei völliges Aufgehobensein des Bewusstseins, so dass der Kranke sich in der Reconvalescenz seiner 2tägigen Leiden nicht zu erinnern wusste. Christison wird als Autorität dafür angeführt, dass diese Samen, die sog. *Semina Ricini majoris*, nicht stets den gleichen Grad der Wirksamkeit besitzen; Derselbe fand Oel aus Samen von Barbadoes zu 10—12 Tropfen einer halben Unze Ricinusöl gleich wirken, während Samen aus Jamaica wie Crotonöl heftiges Unwohlsein und wässrige Stühle hervorriefen, andere Sorten sogar in Gaben bis zu 30 Tropfen unwirksam waren. Der Rückstand der ausgepressten Samen wirkte zu einigen Granen purgirend. Waring selbst beobachtete bei einem Hindu eine Intoxication durch 3—4 frische Curcassamen, jedoch nicht von *Jatropha Curcas*, sondern von *Jatropha multifida*; die Symptome waren heftiges Brennen und Schmerz im Magen, starkes Erbrechen und Purgiren, Prostration. Von den Samen von

*Hura crepitans* sind nach Waring ältere Samen ganz wirkungslos, während eine frühere Beobachtung von Robinson zeigt, dass ein frischer Same in 5—6 Stunden heftiges Purgiren und Erbrechen hervorruft. Schliesslich empfiehlt Waring

*Citronensaft als allgemeines Gegengift der Euphorbiaceen*, welches sich ihm in dem erwähnten Falle von Vergiftung mit den Samen der *Jatropha multifida* bewährte. Dass auch die

*Ricinussamen* besonders im frischen Zustande choleraähnliche Erscheinungen mit Brennen im Munde und Schlunde hervorrufen können, wird aufs Neue durch einen Englischen Fall (Pharm. journ. Apr. p. 534) bewiesen, wo eine unbestimmte Quantität als Hausmittel genommen war.

## 8. Solaneae.

*Atropa Belladonna* L. — *Antagonismus des Opiums und der Belladonna*, von L. Bricheteau (Bull. de Thérap. LXX. p. 494. 529), Erlenmeyer (Berl. klin. Wochenschr. 3) und Fraigniaud (Gaz. des hôp. 45). Die für den Arzt so wichtige Frage über den sog. Antagonismus der Belladonna und des Opiums resp. des Atropins und des Morphiums ist auch in diesem Jahre verschiedentlich besprochen worden. L. Bricheteau hat eine Uebersicht der bisherigen Leistungen gegeben. Fraigniaud hält sich berechtigt, den Antagonismus zu negiren, weil er in Fällen von Neuralgiern, wo er Atropin und Morphin combinirt subcutan injicirte, toxische Einwirkung beobachtete. Nehmen wir indessen die von Fraigniaud angeblich gebrauchten Dosen, nämlich 5 Cgm. = 5/6 Gran

Morphium mur. und  $2\frac{1}{2}$  Mgm. =  $\frac{1}{24}$  Gr. Atropinsulfat, so können wir uns nicht darüber wundern, dass Pupillenverengerung, Nausea, Erbrechen, Ohnmacht, fadenförmiger Puls und Neigung zu Schlaf, also ein Prävaliren der Morphinwirkung, eintrat; denn die Morphinumdosirung ist fünf Mal grösser als die normale, und es scheint eher für als gegen den Antagonismus zu sprechen, dass nicht viel intensivere Vergiftung eintrat. Indessen steckt wahrscheinlich in der Berechnung von Fraigniaud ein Rechenfehler und hat er wohl nur  $\frac{5}{12}$  Gran Morphinum muriat. und  $\frac{1}{43}$  Gran Atropinsulfat angewendet. Erlenmeyer stimmt am meisten mit den von uns im vorigjährigen Berichte mitgetheilten Studien von Mitchell, Kean und Morehouse (a. a. O. p. 248. 249) überein, wonach der Antagonismus beider Stoffe ein partieller ist, und zwar in Bezug auf die Pupille und vielleicht auf die Respiration besteht, dass er in Hinsicht auf den Puls fehlt und in Bezug auf die Trockenheit im Schlunde eine wechselseitige Verstärkung der Mittel stattfindet. Auch hinsichtlich der Herabsetzung der Sensibilität cumulirt sich die Wirkung beider Mittel.

Von Atropinvergiftungsfällen, in denen Morphin sich heilsam erwies, ist ein Fall von Erlenmeyer (a. a. O.) bemerkenswerth, insofern die mit 2 Gran Atrop. sulfur. geschehene Intoxication die subrutane Injection von 2 Gran Morph. mur. erforderte. Ferner führen wir eine Beobachtung von Adamson (Brit. med. journ. 6 Janv.) an, wo der betr. Patient etwa 1 Unze Laudanum absichtlich genommen hatte und von seinem Arzte nicht weniger als 10 Drachmen Belladonnatinctur in 10 Stunden erhielt, nichts destominder aber Tags darauf sich relativ wohl befand; hier zeigte sich als Nachwirkung des Atropins Pupillenerweiterung, als die des Opiums Verstopfung, welche letztere noch längere Zeit anhielt.

Einigermaassen in Beziehung zur Frage vom Antagonismus des Atropins und Opiums steht auch ein Fall von *complexer* Vergiftung mit Belladonna und Opium, von Will. Legg (Med. Times. Nov. p. 473), welche einen Knaben betrifft, den 6 Drachmen eines Liniments, das aus gleichen Theilen Belladonnaliniment (entsprechend  $3\frac{1}{2}$  Gran Extr. Belladonnae) und Opiumliniment (entsprechend 36 Tropfen Opiumtinctur) bestand. In diesem Falle documentirten sich mehr die Erscheinungen der Belladonnawirkung, insbesondere die Steigerung des Bewegungstriebes, der Wechsel von Sopor und lauten Delirien, auch die Pupillenerweiterung; der Verlauf war günstig.

*Fall von Vergiftung durch Belladonnabeeren*, von Dr. Otto in Rudolstadt (Vierteljahrsschr. für ger. Med. N. F. Bd. V. H. I. p. 157). Betrifft einen 5jährigen Knaben, der 3 Stunden nach der Vergiftung unter Erbrechen und den gewöhnlichen Erscheinungen erkrankte und 21 Stunden nach dem Genusse der Beeren starb. Die Section wies im Magen 15 Samenkörner der Tollkirsche nach, ausserdem nur mässige Mydriasis und starke Hyperämie der Blutleiter und der Gefässe der Pia mater, endlich Injection der Med. oblong. und rothe Flecken auf dem serösen Ueberzug des Herzens.

*Vergiftung durch Einreibung mit Belladonnaliniment und Belladonnapflaster*, von Rossignol (Bull. de Thér. LXX. 45), R. Gosset Brown (Lond. Hosp. Reports. III. p. 169) und Morgan (Brit. med. journ. Dec. 1.). Ein im London Hospital von Rossignol beobachteter Fall von Belladonnavergiftung ist durch seine Aetiologie interessant; sie betraf eine an Anschwellung der Brust in der Lactationsperiode leidende Person in Folge der Einreibung mit Belladonnaliniment, zu dessen Resorption vielleicht wundte Stellen an den Brustwarzen beigetragen hatten. In Gosset Brown's Falle rief ein Belladonnaliniment in zwei getrennten Intervallen Geistesstörungen hervor, die bald die Abführung des Patienten, eines Lords, in das Irrenhaus zur Folge gehabt hätten, und Morgan beobachtete zwei Fälle von ähnlichen Erscheinungen durch grosse Belladonnapflaster, in deren einen auch die bei der Belladonnavergiftung bisweilen vorkommende scharlachartige Röthe der Haut und des Schlundes sich geltend machte. Es zeigt dies, wie vorsichtig man auch mit der äusserlichen Anwendung der Belladonna sein muss.

*Nachweis des Atropins und Hyoscyamins.* — Nach einer neuen Methode, welche unter den allgemeinen toxicologischen Studien mitgetheilt wird, haben Dragendorff und Koppe (Pharm. Ztschr. f. Russl. Juni 99) das Atropin in fast allen Körperteilen aufgefunden. Bei Einbringung in Pillenform liessen sich aus Magen und Darm grössere Quantitäten wieder gewinnen; kleine in Blut, Leber, Harn; nicht mit Sicherheit konnte es in der Milz constatirt werden. Sehr reichlich fand es sich im Muskelfleische der Extremitäten, Lenden und Brust. Dragendorff meint, dass die Menge des Blutes auch auf das Quantum des in den einzelnen Organen enthaltenen Atropins influire. Nur höchst geringe Atropinmengen werden durch den Darm eliminirt; das meiste durch den Harn. Die Elimination durch letzteren geschieht sehr schnell, so bei einem Kaninchen, das 3 Tage lang Atropin zugeführt erhielt, in 36 Stunden, so dass bei einer etwaigen Atropinvergiftung die Untersuchung des Harns nur in früher Zeit Resultate gibt. Die Resistenz der Kaninchen bei Einführung grosser Gaben sucht Dragendorff aufrecht zu erhalten.

Bei der Prüfung der physiologischen Reaction des *Hyoscyamins* auf das Auge der Katze sah D. stets heftige, krampfartige Schlingbewegungen, wenige Secunden nachher eintretend und 5—10 Minuten dauernd.

Hinsichtlich der Vergiftung mit Tollkirschen macht D. noch auf den „Blauschillerstoff“ von Richter aufmerksam, der im Laufe der chemischen Untersuchung als ein fluorescirender Stoff, der in saurem Wasser löslich, aus diesem bei der neuen Methode D.'s in den Amylalkohol und aus diesem in das saure Wasser übergeht und auch im Samen und im Kraute vorhanden ist. Derselbe ist in Theilen von Datura nicht vorhanden, wohl aber ein grün fluorescirender in den Stechapfelsamen.

*Datura und Hyoscyamus. Toxicologie*, von Kuborn und Danielli (Bull. de Thér. LXX. p. 285). Als Beiträge zur Casuistik

der Vergiftung mit den pupillenerweiternden Solaneen (Mydriatica) liefert Kuborn 3 Fälle von Intoxication durch Sem. Stramonii und 1 durch stündliche Darreichung eines Esslöffels einer Infusion von Hb. Stramonii, Danielli 2 Fälle von Vergiftung mit Bilsenkrautsamen bei Kindern.

*Nicotiana Tabacum* L. *Toxicologie* (Journ. de Chim. med. Nov. p. 598). Nur als Curiosum hat der Fall Interesse, indem die Tabaksvergiftung dadurch bedingt wurde, dass Schnupftabak statt schwarzen Caffees zur Bereitung des Caffees diene und die Patientin eine ganze Tasse des Trankes sich einverleibte. Interessanter ist ein Fall aus der Klinik von Oppolzer in Wien (Wien. med. Presse. 49), wo ein Bäckergerelle in einem vollständigen Anfall von Tetacus (Starre sämmtlicher Muskeln, so dass weder die Gliedmassen noch die Wirbelsäule gebeugt werden konnten) und in bewusstlosem Zustande in's Spital gebracht wurde, bei welchem nach einem Essigclystiere Erbrechen von Tabaksblättern stattfand und sich nach Wiederherstellung des Bewusstseins herausstellte, dass der Patient, ein Tabakskauer, mit einer ganzen Cigarre im Munde sich schlafen gelegt hatte.

Einen etwas besonderen Fall von Tabaksvergiftung theilt Babbington (Dubl. Journ. of med. sc. Nov. p. 545) mit, wonach ein viel Tabak consumirender und einer Tabaksatmosphäre täglich mehrere Stunden exponirter Mensch plötzlich einen heftigen Anfall von Kopfschmerz bekam, begleitet von Erbrechen, kalten Schweissen, Pupillenverengung und nervöser Prostration; nach einigen Tagen von Behandlung mit Bromkalium stellte sich Geruch der Perspiration nach Nicotin ein, besonders deutlich nach einem Dampfbaide hervortretend.

Als Präservativmittel gegen die Gefahren des Tabaksrauchens schlägt Graf L. de la Tour du Pin (Rev. de Thérap. med. № 12) vor, in die Pfeifen ein kleines, zuvor mit Citronensäure oder Gerbsäure imprägnirtes Kügelchen zu stecken, durch welches das Nicotin als nicht flüchtiges Salz retinirt wird.

*Solanum paniculatum* L. *Pharmacologie*, von Stanisl. Martin (Bull. de Thér. LXX. p. 24). Verf. macht auf die *Jurupeba* Brasilens als ein zu prüfendes Mittel aufmerksam, das zu Fernambuco gegen Intermittenten, Leberkrankheiten, Milzleiden, Blasencatarrhen, Blutarmuth, Bleichsucht, Wassersucht und Menstruationsbeschwerden in Anwendung gebracht wird. Man verwendet Blätter, Früchte und Wurzeln; letztere sehen aus wie Schilfrohrwurzeln, sind 40—50 Centimeter lang und haben nicht über 12 im Umfange, sind mit zahlreichen Würzelchen besetzt, hart, dicht, schwer pulverisierbar; die Wurzelrinde ist verschieden dick, runzlig, löst sich stückweise los, riecht wenig, schmeckt anhaltend bitter. Auch die Früchte sind sehr bitter, selbst in getrocknetem Zustande. Ein sehr bitteres alkoholisches Extract lässt sich aus der Wurzel und besonders aus der Wurzelrinde darstellen.

## 9. Apocynae.

*Ueber das Boundou Gift*, von G. Pécholier und C. Saintpierre (Comptes rend. 9 Novbr.). Mit dem Namen *Icaja* oder *m'boundu* wird ein Strauch aus der Familie der Apocyneen bezeichnet, dessen sich die Bewohner des Gebietes Gabon zu Gottesgerichtsurtheilen in ähnlicher Weise bedienen, wie dies von der Calabarbohne längst bekannt ist. Mit wässrigem und alkoholischem Extracte der Wurzel dieses Strauches an Kaninchen, Hunden und Fröschen angestellte Versuche zeigten, dass der giftige Bestandtheil in Wasser und Alkohol löslich ist, dass er den Krähenaugen analog, besonders auf das sensitive Nervensystem wirkt, vom Magen oder subcutanen Zellgewebe aus zuerst Inspirationen und Herzschläge vermehrt, dann bedeutend herabsetzt, die Sensibilität (Reflexerregbarkeit?) erhöht, tetanische Convulsionen hervorruft und nach zuvoriger Anästhesie und Lähmung den Tod bedingt. Die Wirkung auf das motorische Nervensystem ist nach Pécholier und Saintpierre secundär, und das Herz schlägt bei Fröschen noch lange Zeit nach dem Tode fort. Häufig tritt der Tod sehr rasch ein, in einzelnen Fällen jedoch erholen sich die Versuchsthiere selbst nach scheinbar schweren Symptomen, woraus sich die Verwendung der Pflanze in ihrer Heimath erklärt.

*Manganja*, ein Africanisches Pfeilgift von Hilton Fagge und Th. Stevenson (Pharm. journ. Apr. p. 423). Das von der Zambesi-Expedition von Dr. Kirk mitgebrachte, von einer unbekannten Apocynce stammende Pfeilgift ist nach Untersuchungen der Verfasser und früheren von Sharpey ein Herzgift.

*Nerium Oleander als Herzgift*, von Pelikan (Comptes rend. 21 Janv.). Pelikan hat in dem Oleander ein Herzgift erkannt, das somit unter den toxischen Apocyneen an die Stammpflanze des Pfeilgiftes Iné (vgl. unsern vorjährigen Bericht) sich schliesst und bezeichnet als das wirksame Princip das im Rosenlorbeer vorhandene scharfe gelbe Harz. Die Herzlähmung trat nicht so deutlich hervor durch wässriges Extract der Oleanderblätter als durch ein Extractum alcoholico-aquosum und durch das gelbe Harz aus Algerischem Oleander. Pelikan glaubt nach seinen Versuchen, da nach dem spirituösen Extract das Herz der vergifteten Frösche nicht in der Systole (Zusammenziehung), wie beim gelben Harz, stehen bleibt, sondern in der Diastole (Ausdehnung) und anfangs noch auf chemische, mechanische und electriche Reize reagirt, in jenem Extracte Stoffe annehmen zu müssen, welche die Wirkung des eigentlichen Herzgiftes hindern. Im Uebrigen ist die Einwirkung des Oleanders auf die Herzbewegung, namentlich das rasche Erlöschen der Herzthätigkeit nach Oleandervergiftung schon von Kurzak (vgl. Jahresber. für 1859) beobachtet worden.

## 10. Loganiaceae.

*Strychnin*. Aus einer über die physiologischen Verhältnisse der Strychninwirkung nicht unwichtigen Arbeit von Alexander



Ingram Spence (Edinb. med. journ. Juli. p. 44) glauben wir als von Interesse für Pharmaceuten nur hervorheben zu müssen, dass darin die Ansicht von Harley, es tödte das Strychnin durch Entziehung des Blutsauerstoffes, experimentell widerlegt wird, indem Frösche nach mehrstündigem Aufenthalte in einer Sauerstoffatmosphäre zubringen, doch noch vom Strychnin tetanisirt (in Starrkrampf versetzt) werden. Sehr richtig urtheilt Spence auch über die *antidotarischen Versuche an Fröschen*, denen er wenig Werth beilegt. Werden z. B. Frösche zuerst in eine Strychninlösung gesetzt und dann aus derselben entfernt, so findet oft von selbst Erholung statt, ohne dass man ein Antidot gebraucht und es kann, wenn man so behandelte Frösche mit Antidoten tractirt, die etwaige Genesung nicht auf Rechnung des letzteren kommen. Deshalb beweisen z. B. die Versuche von Haughton, der das Nicotin für das Gegengift des Strychnins erklärt, Nichts. Auch sind verschiedene derartige Versuche darin fehlerhaft angestellt, dass man zu kleine Dosen Strychnin verwendete; Frösche sind zwar für Minimaldosen empfindlich, starben aber nicht so rasch darnach, sondern können sogar  $\frac{1}{25}$  Gran Strychninacetat überstehen.

*Ueber das Auffinden des Strychnins im thierischen Körper*, von Cloetta (Virchow's Archiv. Bd. 35. Heft 3. p. 369). Nach Cloetta ist der bittere Geschmack des Strychnins noch zu erkennen, wenn man einen Ccm. einer Lösung von 1 Gran Str. pur. in 17000 Ccm. destillirten Wassers auf die Zunge bringt, bei stärkerer Verdünnung verliert sich derselbe (? Ref.). Die Otto'sche Farbenprobe soll höchstens  $\frac{1}{7000}$  Gran Strychnin erkennen lassen (? Ref.). Die Reaction von Horsley (Fällung von Strychnin in Krystallen durch Chromsäure) soll  $\frac{1}{300}$  Gran Str. pur. nachweisen können. Diese drei Eigenthümlichkeiten des Strychnins sollen nach Cloetta combinirt werden müssen, um in einem gerichtlichen Falle den Nachweis der Strychninvergiftung zu liefern, da die Farbenprobe allein dem gewissenhaften Gerichtsarzte (auch dem wissenschaftlichen Gerichtschemiker nicht? Ref.) nicht genügen könne. Um nachzuweisen, welche geringste Quantität Strychnin in thierischen Flüssigkeiten erkennbar sei, benutzte Cloetta, wie in allen seinen übrigen Versuchen das Chloroform als Abscheidungsmittel, prüfte den aus der verdunsteten Chloroformlösung erhaltenen Rückstand auf bitteren Geschmack, löste ihn mit Salpetersäure angesäuertem Wasser (2 Ccm.), filtrirte und brachte zum Filtrat gelöstes chromsaures Kali, wonach sich makro- oder mikroskopische Krystalle von chromsauren Strychnin abschieden, die auf Zusatz von Schwefelsäure die bekannte Farbenreaction ergeben. Amylalkohol ist nach Cloetta zur Abscheidung des Strychnins minder brauchbar als Chloroform. Nach der angegebenen Methode vermochte Cloetta im Urin, dem Strychninlösungen zugesetzt waren  $\frac{1}{20}$  Gran, dagegen nicht  $\frac{1}{40}$  Gran Strychnin nachzuweisen. In 1 Pfund Kalbsblut, mit einer Lösung von  $\frac{1}{4}$  Gran Str. nitr. geschüttelt, war Strychnin nachzuweisen. Es misslang der Nachweis in dem während 24 Stunden gelassenen Urin von 3 Kranken,

von denen der eine täglich  $\frac{1}{3}$ , der zweite  $\frac{3}{4}$  und der dritte  $\frac{1}{6}$  Gran Str. nitr. erhielt. Ebenso fand Cloetta das Strychnin nicht bei 2 Pferden, welche 20 resp. 25 Gran Str. nitr. bekamen und nach 30 resp. 26 Minuten im ersten resp. zweiten tetanischen Anfalle gestorben waren, und zwar weder im Blute, noch in der Lymphe, noch im Urin. Aus diesen Versuchen schliesst Cloetta höchst sonderbar auf Destruction des Strychnins im Organismus, obschon daraus nur hervorgeht, dass in den betreffenden Theilen weniger als  $\frac{1}{20}$  Gran vorhanden war. (Der Nachweis des Strychnins in Secreten etc. ist von so vielen Seiten geliefert, dass er durchaus nicht mehr zu bezweifeln ist und es sich nur darum handeln kann im Einzelfalle zu bestimmen, weshalb der Nachweis misslungen ist. Ref.) In gleicher Weise lässt C. auch das Morphin im Organismus zerstört werden, weil er im Harn eines täglich 6—7 Gran Morph. acet. geniessenden Kranken dasselbe nach der Methode von Uslar und Erdmann nicht nachweisen konnte (wovon wahrscheinlich die ungenügenden Reactionen Schuld sind, Ref.). Hinsichtlich der Zerstörung des Strychnins durch die Fäulniss fand C., dass sich das Alcaloid zu 1 Gran mit Mageninhalt gemischt und vergraben noch nach  $11\frac{1}{2}$  Monat wieder nachweisen lässt (eine quantitative Analyse ist nicht gemacht. Ref.).

Zur *Casuistik der Strychninvergiftung* nennen wir hier einen *Giftmord mit Arsen und Strychnin*, über welchen das Pharmac. journ. (Apr. p. 531) das Nähere mittheilt; die Symptome waren Uebelsein, Durst, Schmerzen, endlich tonische Krämpfe; Herapath fand Arsen und Strychnin nicht nur im Erbrochenen und im Magen des Vergifteten, sondern auch in der *Leber*. Interessant ist auch ein *ibid.* p. 533 nach den Angaben von Fracy E. Waller im Philad. med. reporter mitgetheilter Selbstmordsversuch mit Strychnin, in dem die Dosis 4 Gran betrug, die Symptome nach 20 Minuten eintreten und, trotzdem dass erst nach 3 Stunden ärztliche Hülfe kam, Genesung erfolgte. Ein Fall von Selbstmord durch *Battley's vermin killer* findet sich Journ. de Chim. med. Fevr. 84 und ebendasselbst ein innerhalb 15 Stunden günstig verlaufener Fall einer Strychninvergiftung, wo das Gift in Schweinefleisch genommen war. Ferner haben Tardieu und Roussin (Journ. de Pharm. Fevr. p. 78) ein Gutachten über eine criminelle Vergiftung veröffentlicht, dessen wir später bei den allgemeinen toxicologischen Untersuchungen gedenken werden. Auch *Australien* hat bereits einen mit der Verurtheilung des Angeklagten beendeten Giftmordsprocess mit Strychnin (Austral. med. journ. Oct. 1865), in welchem der Nachweis des Strychnins post mortem den Hauptbeweis lieferte. In einem Selbstmordfalle in Calcutta, von Norman Chevers (Ind. Annals of med. sc. Aug.) mitgetheilt und beobachtet, an sich schon auffallend dadurch, dass er ein 11jähriges Hindumädchen betrifft, wurde Tabaksaufguss als Antidot angewandt, und zwar innerhalb drei Stunden 5 Drachmen einer Infusion von 1 Drachme in 1 Lit. Wasser; ob die Genesung dadurch erfolgt ist oder wohl mehr auf Rechnung einer kleinen Dosis zu

setzen ist (denn der bittere Geschmack hatte sie bewogen, fast das ganze Gift wieder auszuspeien), lassen wir auf sich beruhen.

*Wirkung der löslichen Strychninsalze in Verbindung mit Curare auf Cetaceen*, von M. L. Thiercelin (Compt. rend. T. LXIII. № 22). Die vorstehende Publication gehört zu den merkwürdigsten, welche uns das Jahr 1866 liefert, indem sie Versuche an Thieren betrifft, welche wohl bisher nie als Versuchsthiere dienten, ausserdem auch dass sie ein Schlaglicht auf die Behauptung, dass Curare im Antagonismus zu Strychnin stehe, wirft und die vom Ref. namentlich vertretene Anschauung, dass der Tod bei Strychninvergiftung durch Curare nicht abgewandt, sondern meist beschleunigt werde, bestätigen. In der Absicht, die gegenwärtige Methode des Wallfischfanges zu verbessern, studirte Thiercelin die Wirkung der Gifte und fand, dass hinsichtlich der Löslichkeit und der Raschheit der Resorption zur Tödtung derselben sich besonders eine Mischung des am leichtesten löslichen Strychninsalzes mit  $\frac{1}{20}$  Curare eignen werde. Verschiedene Experimente an Landthieren zeigten ihm, dass von diesem Gift, im porphyrisirten Zustande auf eine grosse Wunde gebracht, eine Dosis von  $\frac{5}{10}$  Mgm. pro Kilogramm des zu tödtenden Thieres als minimal tödliche für Thiere bis 10 Kilogr. zu betrachten sei. Ist das Thier schwerer, so bedarf man im Verhältniss weniger Gift, doch ist ein Gesetz über das Wie der Abnahme nicht bekannt. Auf kleine Wunden gebracht wirkt das Gift den Gesetzen der Resorption gemäss schwächer. Thiercelin suchte nun den Wallfischen das Gift in der angegeben relativ minimalen lethalen Gabe beizubringen (*Balaena Mysticetus*, der grönländische Wallfisch wiegt im Durchschnitt 90000 Kilogrammen, *Balaena antarctica*, der Wallfisch der Südsee, 60000 Kilogramme, die mittlere Schwere des *Physeter macrocephalus* ist nicht zu bestimmen). Thiercelin füllte nun Patronen mit 30 Grammen des Giftgemenges, wovon 2 zur Tödtung des schwersten Wallfisches der nördlichen Meere hinreichen würden, tauchte jede Patrone in das Pulver eines explodirenden Wurfgeschosses und zog auf den Wallfischfang aus. Seine auf dieser Fahrt an 10 Wallfischen gemachten Beobachtungen zeigten ihm, dass die Quantität des Giftes vollständig genüge und dass keines der erlangten Cetaceen länger als 18 Minuten nach der erhaltenen Verletzung, selbst wenn diese keine edlen Theile betraf, lebte. Vielleicht lässt sich die Dosis des Gifts noch erheblich vermindern. Die Ueberreste der getödteten Wallfische wurden ohne Gefahr, selbst von Leuten, welche starke Excoriationen an den Händen hatten, manipulirt.

*Methylstrychnin. Toxicologie* von Schroff (Wochenbl. d. Ztschr. d. Aerzte z. Wien № 14.) Das von de Vrij erhaltene Präparat fand Schroff den Angaben von Stahlschmidt gemäss ungiftig bei innerer Application, und zwar von 0,05—0,2 Grm. bei Kaninchen und von 0,3 Grm. bei Hunden. Dagegen wirkt es bei subcutaner Application giftig, und zwar bei Kaninchen zu 0,1 Grm. in 7 Minuten tödtlich, bei Hunden in derselben Dosis stark toxisch, bei Fröschen zu 0,01 Grm. lethal. Die Erscheinungen sind

nicht die des Strychnins, sondern charakterisiren sich als Lähmung bei längerem Fortbestande der Herzthätigkeit und der peristaltischen Bewegung. In einem Froschversuche (0,004 Grm.) stellte sich zunächst allgemeine Anaesthesie, Aufhebung der Reflexbewegungen und der willkürlichen Bewegung ein, nach und nach kehrte die Receptivität für äussere Reize wieder und steigerte sich allmählig so sehr, dass heftige Krämpfe wie beim Strychnin resultirten, woraus Schroff auf Umwandlung des Methylstrychnins in Strychnin im Organismus schliesst.

*Pfeilgifte der Eingeborenen von Borneo*, von P. J. van Leent (Pharm. Ztschr. f. Russl. Juni, p. 420). Ueber die Zusammensetzung der Pfeilgifte der Dajakkers auf Borneo gibt v. Leent genauere Angaben, über welche bereits von Wiggers in diesem Bande (S. 164) das Nöthige mitgetheilt ist. Es geht daraus hervor, dass nur zwei Arten von Pfeilgift, das *Siren*, entsprechend dem Antjar von Java, und das *Jpo*, entsprechend dem Tieuté von Java, existiren, ersteres, von den Zusätzen abgesehen, durch seinen Gehalt an Antiarin, letzteres durch den von Strychnin wirksam. Vom Siren kommt noch eine durch Zusatz der Flügeldecken von *Lytta gigantea* sich unterscheidende Varietät, das *Mantallat*, vor. Es geht hieraus hervor, dass das Gift, welches Braidwood (vgl. Jahresb. f. 1864 p. 229) als *Dajaksch* (Dajakker Gift) bezeichnete und von Antjar unterschieden wissen wollte, nichts anderes als eine Antiarin enthaltende Giftsubstanz ist, wie Ref. dies bereits vermuthete. Die Versuche van Leent's über die Wirkung der Pfeilgifte an Thieren bringen nichts Neues; doch ist es interessant, dass von den verwundeten Holländern, die in den letzten Kriegen auf Borneo von den Giftpfeilen der Eingeborenen getroffen wurden, Niemand Erkrankungssymptome zeigte; in allen Fällen wurde ein Kreuzschnitt gemacht und das Gift theils mit dem Munde, theils durch Schröpfköpfe ausgesogen.

*Amerikanisches Pfeilgift, Toxicologie und Pharmacologie* von A. Voisin und H. Liouville (Annal. d'hyg. 155. Juill. 1866. Gaz. des hôp. 109. 111. 114. 1866.). Die erste toxicologische Arbeit stützt sich auf Thierversuche, wozu sich die Verfasser eines von E. Carrey von den Ticunas mitgebrachten Pfeilgiftes, das beim Zerreiben einen starken, an giftige Solaneen erinnernden Geruch hatte und zu 3 Mgrm. ein Kaninchen tödtete, bedienten. Von 2 Kaninchen, welche sie durch subcutane Injection von 10 resp. 13 Centigramm. Urari getödtet hatten, wurden die Eingeweide mit destillirtem Wasser und Alkohol von 95° wiederholt ausgezogen und das Product dieser Behandlung zu physiologischen Versuchen benutzt. Diese gaben an Fröschen die charakteristischen Erscheinungen der Urarivergiftung, welche auch der eingedickte Urin der vergifteten Thiere hervorbrachte. Im Urin der vergifteten Thiere wiesen Voisin und Liouville, ebenso wie Cl. Bernard Zucker nach. In der zweiten, pharmakodynamischen und auf Versuche an Kranken basirten Arbeit betonen die Verfasser, dass zur Verwendung des Pfeilgiftes am Kranken nothwendig, um die Dosis bestimmen zu kön-

nen, vorher Versuche an Thieren anzustellen sind. Zu ihren therapeutischen Experimenten bedienten sie sich der verschiedensten Applicationsstellen (subcutanes Bindegewebe, Mund, Magen, Rectum, die entblösste Cutis), ziehen aber die zu rascherer Wirkung hypodermatische Injection dem endermatischen Verfahren vor und stellen diese über die grössere Dosen erfordernden Applicationsweisen per os besonders deshalb, weil toxische Effecte leicht durch Anlegung von Ligatur zu verhindern sind. Sie begannen ihre Versuche mit  $\frac{1}{4}$  Mgm., stiegen dann, so lange sie keine Wirkung erzielten, immer höher, bis zu einer Dosis von 2—5—10 Milligramm. Für schwere Fälle, z. B. Tetanus, kann man nach den Verfassern sogar 140 Mgrm. eines Curare, von dem  $2\frac{1}{2}$  Mgrm. Kaninchen tödten, verwenden. Bei Epilepsie oder chronischen Convulsionen können pro die 40 Mgrm. auf vier Mal subacutan injicirt werden, ohne intensive allgemeine Erscheinungen hervorzurufen. Von den Allgemeinerscheinungen, welche sie in gewöhnliche und intensive einteilen, treten die ersten niemals nach Dosen unter 12—15 Mgrm. auf; das früheste Symptom ist Drang zum Uriniren und Entleerung von bedeutenden Quantitäten (300—400 Grm.) klaren, fast wässrigen Urins, ohne dass Trinken darauf influirte; überhaupt ist die Harnmenge in den ersten 24 St. erheblich vermehrt (durchschnittlich 2 Liter). Bei Dosen von mehreren Centigrammen ist der Urin zuckerhaltig. Diese Erscheinungen manifestiren sich oft nach 20 und einigen Minuten, im Mittel innerhalb einer Stunde und dauern 20—24 Stunden. Als intensivere Allgemeinerscheinungen notiren Voisin und Liouville der Reihe nach: fast momentan eintretend fibrilläre Zuckungen der Muskeln des Stammes, Gesichtes und der Extremitäten; dann Frost mit Zähneklappern, Gänsehaut, bisweilen Gesichtsblässe (in einem Falle); hierauf lebhafter Durst, in Einzelfällen momentane Röthung des Gesichtes; hiernächst convulsivisches Zittern des ganzen Körpers, Steigen der Eigenwärme und der Frequenz des klein werdenden Pulses; eigenthümlicher, Staunen, tiefe Unruhe und Schrecken ausdrückender Blick; Accomodationsparese und Diplopie (bei einem Kranken); Verlust des Gleichgewichtes beim Aufrechtstehen oder Gehen, Verlust der Coordination der Bewegungen; beschleunigte, etwas behinderte Respiration; Seufzen (bei einem Kranken); hierauf beträchtliche Beschleunigung der Herzschläge und Zunahme des Radialpulses an Stärke; Kopfschmerz und sehr ausgeprägte Sannolenz; zitternde Sprache; Entleerung klaren, zuckerhaltigen Urins. Diesem Froststadium folgte in 2 Fällen nach 1 Stunde Steigerung der Temperatur und der Pulsfrequenz mit Röthung des Gesichtes, der Ohren und Augenbindehaut; in einem Falle plötzliche Freiheit der willkürlichen Bewegung, während in einem andern einzelne fibrilläre Zuckungen der Brust- und Nackenmuskeln und Schlaf bis zum nächsten Tage dauerten, bei beiden trat  $4\frac{1}{2}$ —5 Stunden nach der Intoxication Schweiss an die Stelle der trocknen Hitze; Speichelfluss kam nicht vor, wohl aber reichliche Harnsecretion. In dieser Periode war die Temperatur 38—39°, Zahl der Respiration 24—

38, Puls 116—140 und diese febrilen Symptome bei doppelschlägigem Pulse hielten sogar 3—10 Tage, Mattigkeit u. s. w. noch längere Zeit an. Die Intelligenz war auch im Stadium der Somnolenz nicht getrübt. Voisin und Liouville basiren auf diese Facta den Schluss, dass Curare in Dosen von mehreren Cgrm. bis  $1\frac{1}{2}$  Digrm. das Fieber characterisirende Erscheinungen hervorrufe, welche in Störungen der Circulation, Respiration, Calorification und der Bewegung, in Hypersecretioa und leichter Behelligung der Gehirn- und Gesichtsfunktionen bestehen. — Von den Symptomen zeigte sich der Frost 20 Minuten bis  $1\frac{1}{2}$  Stunde nach der subcutanen Injection, ohne dass das Intervall genau im umgekehrten Verhältnisse zur Dosis stand (Eintritt des Frostes in 20 Minuten nach 90 Mgrm., in  $1\frac{1}{2}$  Stunde nach  $1\frac{1}{2}$  Dcgrm., selbst bei verschiedenen Kranken; bei einem und demselben Individuum in 50 Minuten nach 13 und 15 Mgrm., 58 Minuten nach 30 Mgrm. und 25 Minuten nach  $77\frac{1}{2}$  Mgrm.); derselbe war stets äusserst heftig und variierte in seiner Dauer, ohne dass diese ebenfalls mit der Dosis correspondirte (1 St. 35 Min. nach 15 Mgrm., 3 St. nach 77 Mgrm., 1 St. nach 90 Mgrm.). Er verschwindet nicht auf einmal, sondern kehrt sogar im algiden Stadium wieder, was die Verfasser auf den langsamen Uebergang des Curare in die Oekonomie beziehen zu müssen glauben. Die Modification des Pulses ist das erste und letzte Symptom, im Anfang wird derselbe klein, weich und frequent und bleibt so 3—5 Stunden, nach Aufhören des Frostes wird der Puls incitirt und nimmt noch an Frequenz zu, so dass er die Höhe von 140 erreichen kann; die Dauer der Pulsbeschleunigung schien abhängig von der Intensität der Erscheinungen. Der Decrotismus des Pulses kann mehrere Tage anhalten. Reichliche Schweisssecretion, welche bei den schwersten Erkrankungen nicht mit einer sofortigen Abnahme der Symptome verbunden war, zeigte sich auch in einem Falle ohne vorausgehende intensive Erscheinungen; sie war in einzelnen Fällen geradezu enorm. Eine Vermehrung der Thränensecretion wird von den Verfassern zugestanden. Lebhafter Durst dauerte bis zum Eintritt des Schweisses, Appetitmangel selbst mehrere Tage hindurch. — Voisin und Liouville wollen den Frost im Beginne der Intoxication, auf Rechnung einer Reizung des vasomotorischen Nervensystems, der sich durch Contraction der Gefässe (Kleinheit des Pulses) erkennen gibt, und welche später einer Paralyse Platz macht, stellen; auf diese Paralyse der sympathischen Nerven und Dilatation der Gefässe führen sie den Pulsus dicrotus zurück. Als therapeutische Indication des Curare fordern die Verfasser, dass die Convulsionen, gegen welche man es anwendet, aus directer Reizung der motorischen Nerven hervorgehen, während sie das Mittel bei Convulsionen, die das Resultat directer Wirkung auf die Muskeln sind, sowie bei Reflexkrämpfen contraindicirt halten. Besondere Gegenanzeige sehen sie in dem Vorhandensein von Fieber, weil sie der Ansicht sind, die Heilwirkung des Mittels beruhe in Erzeugung von Fieber. Ref., der sich zwar mit den theoretischen Deductionen der Verfasser

nicht überall einverstanden erklären kann, glaubte die Arbeit, da sie das erste detaillirte Bild der Curareintoxication beim Menschen gibt (denn die heftigeren Wirkungen fallen in das Gebiet der Vergiftung), auch für Pharmaceuten von Interesse, um so mehr als das Mittel jetzt von mehreren Aerzten gebraucht wird.

#### 11. Styraceae.

*Styrax officinalis* L. Pharmacologie von W. Schultze (Berl. klin. Wehschr. 19). Im Garnisonsspital zu Magdeburg bewährte sich die Einreibung eines Liniments aus 1 Unze Stor. liquid. und Ol. Olivarum, als billigstes, sicherstes und die Haut nicht reizendes Mittel gegen Krätze. Zur besseren Herstellung des Liniments, welches zuerst v. Pastau (vgl. Canstatt's Jahresb. 1865. V, 248) empfohlen wurde, empfiehlt Schultze folgende Formel: Spir. vini rectific. 2 Drachm., Storacis liq. unc. 1, Olei Oliv. drachm. M. f. lin. S. auf 2 mal einzureiben. Bäder sind bei der Cur unnöthig. Nach Lehmann tödtet ein solches Liniment Morpionen schneller als graue Salbe und Sublimat, und reicht zur Beseitigung  $\frac{1}{2}$  Unze Storax hin. Bei den Vorzügen, welche dieses Mittel vor den alten, unangenehme Gerüche verursachenden Behandlungen mit Schwefelsalben oder grüner Seife hat, glauben wir dieser Arbeit hier gedenken zu müssen.

#### 12. Rubiaceae.

*Chinium bromatum* gegen Cholera, von Courtener (Bull. de Thérap. LX, p. 41). Das neue und gewiss theure Chininpräparat, das als Prophylacticum der Cholera wohl bald der Rumpelkammer überliefert werden wird, soll bei Intermittens, Typhus und analogen Affectionen mehr leisten als Chininum sulfuricum und kleinere Dosen (8 Gran) genügen. Man erhält das Salz durch Behandeln von Chinin mit Bromwasserstoffsäure und Abdampfen.

#### 13. Dipsaceae.

*Dipsacus sylvestris* L. gegen Gangrön, von Beullard (Compt. rend. 3 Sptbr.). Wir glauben, weil es sich um eine sehr verbreitete und ökonomisch nicht genutzte Pflanze handelt, der Empfehlung der gehackten und zerquetschten Blätter von *Dipsacus sylvestris* in grünem Zustande gegen gangränöse Wunden (Quetsch- und Schusswunden) gedenken zu müssen, um so mehr, als Beullard ihre antiseptische Kraft über die der Chinarinde stellt. Gleiche Eigenschaften soll das im Frühjahr, wenn die Pflanze saftig ist, zu bereitende Extract der Stengel besitzen; man kann dasselbe auf einer gefensterten Compresse oder auch auf Charpie appliciren. Die gangränöse Wunde wird mit den Blättern so cataplasmiert, dass alle Parthieen derselben damit in Berührung kommen und wandelt sich meist in 24—48 Stunden in eine einfache Wunde um.

## 14. Umbelliferae.

*Oenanthe crocata*. *Toxicologie* von Dr. Popham (Dublin Quart. Journ. Nov. 1865).

Popham beschreibt die Vergiftung von 5 Knaben, welche die Wurzel von *Oenanthe crocata* statt Carotten gegessen hatten; ein sechster war rasch nach dem Genusse unter heftigen Convulsionen gestorben. Bei allen zeigten sich die Vergiftungserscheinungen sehr bald (Kopfschmerz, Gefühl von Constriction im Schlunde, Brechneigung, Gastralgie). 4 von den Knaben, welche 1—2 Std. nach geschehener Intoxication mit Brechmitteln u. s. w. behandelt wurden, genasen rasch von den schlimmsten Symptomen. doch resistirten Kolikschmerzen, gesunkene Temperatur, Schwindel noch einen Tag. Der fünfte Knabe, welcher bisher abwechselnd tetanische Convulsionen und Anästhesie neben Verlust der Sprache gehabt hatte, befand sich in einem precären Zustande: Gedunsenheit des Gesichts während der Krämpfe, Lividität in Ruhe, Erweiterung und Unempfindlichkeit der Pupillen, langsame und schwierige Respiration, von krampfhaftem Husten unterbrochen; Puls 84, schwach und unregelmässig. Zinc. sulph. entfernte ein Stück Wurzel aus dem Magen. Die Fusssohlen waren äusserst hyperaesthetisch, so dass die leiseste Berührung Pat. aus seinem Stupor erweckte, welches Umstandes man sich bei zunehmenden Coma als eines werthvollen therapeutischen Agens bediente. In sitzendem Zustande vermochte Pat. den Kopf nicht aufrecht zu erhalten, liegend bewegte er ihn von einer Seite zur anderen bei gleichzeitiger Jactation der Hände. Auf dem Abdomen Roseola. Anwendung der Magenpumpe, welche etwas zerkaute Wurzel entfernte, Kaffee, Sinapismen an die Wirbelsäule und Unterleib, kalte Umschläge auf den Kopf, Friction der Füsse, Stimulantien. 4 Stunden nach der Vergiftung tiefer Schlaf mit lautem Schnarchen, krampfhafter Verschluss der Augenlider; aus dem Schlummer erweckt ist Pat. unwillig, verfällt aber sofort wieder in Bewusstlosigkeit. Am folgenden Tage ist er mehr bei Bewusstsein und Sprache, antwortet aber verwirrt und langsam, Pupillen weniger erweitert, Puls 84, beim Aufsitzen 108. Den Tag darauf vollständiges Wiederkehren des Bewusstseins. Das genossene Wurzelstück soll nicht grösser gewesen sein als das oberste Glied des kleinen Fingers, etwa die Hälfte davon wurde durch Brechmittel und Magenpumpe entfernt.

P., der im vorliegenden Falle durch botanische Untersuchung die Vergiftung durch *Oenanthe* verificirte, knüpft an die Mittheilung desselben einige Bemerkungen über diese Giftpflanzen, welche örtlich reizend und daneben auf Rückenmark und Gehirn wirkt; sie zerstört die Gerinnungsfähigkeit des Blutes und tödtet entweder asphyktisch durch Tetanus der Brustmuskeln oder comatös wie beim Opium; von der Wirkung des letzteren unterscheidet sie sich durch die Mydriasis. Besonders hervorgehoben wird noch die Sprachlosigkeit in dem mitgetheilten Falle, die auf Lähmung der Zungenmuskeln bezogen wird. Neben Glossoplegia articulata be-



stand auch *Gl. masticatoria*, die sich aber rascher verlor, indem Pat. zwar schlucken konnte, aber nicht continuirlich, sondern nur stossweise und in kleinen Portionen dies auszuführen vermochte.

*Conium maculatum* L. Eine tödlich verlaufene Intoxication durch ein Clystier von Infus. hb. Conii findet sich im Journ. de Chim. méd. Févr. 83. Eine

*Studie über die Wirkung des Coniin* von P. Guttman (Berl. klin. Wochenschr. 5. 6. 7. 8), welche im Ganzen die Angaben Koelliker's über dieses Gift als richtig erscheinen lässt, enthält die Bemerkung, dass das Coniin nicht als Antidot des Strychnins anzusehen ist, weil es nach Guttman's Versuchen an Fröschen den Strychnintetanus nicht sistirt und selbst gleichzeitige Injection von  $\frac{2}{3}$  Tropfen Coniin mit nur  $\frac{1}{220}$  Gran Strychnin die Strychninwirkung nicht verhütete. Ref. bemerkt hierzu, dass auch bei Säugethieren, selbst unter Einleitung der künstlichen Respiration nach der Methode von R. Richter, das Coniin den Strychnintod nicht abwendet.

#### 14. Ranunculaceae.

*Aconitum Napellus* L. Aus dem Handbuche der Materia medica von Scoresby-Jackson, dessen wir im Literaturverzeichnisse Erwähnung thaten, entnehmen wir, dass man in Schottland einen Unterschied der gezogenen und wildwachsenden Exemplare nicht wahrnimmt. Ueber das von Schroff so genau pharmacodynamisch erforschte

*Deutsche Aconitin* hat Achscharumow (Reichert's Archiv. H. 2. p. 455) eine toxicologische Studie geliefert, die im Allgemeinen die Resultate Schroff's bestätigt und nur in Bezug auf physiologische Verhältnisse, wie Blutdruck u. s. w. einiges Neue, den Pharmaceuten aber kaum interessirendes Neue hinzufügt. Da sich das Gift als ein lähmendes und vorzugsweise auch das Herz lähmende herausstellt, glaubt Achscharumow als Antidote die Herzaction fördernde Mittel (wie Aether, Wein, Campher und Strychnin) ansehen zu dürfen.

Die intensive Giftigkeit des Aconits bestätigt wiederum eine durch ein Versehen des Apothekers verschuldete, in wenigen Stunden tödlich verlaufene Vergiftung mit Aconittinctur (Journ. de Chim. med. Apr. 195). Dass übrigens auch unter Umständen sehr erhebliche Dosen von Aconittinctur genommen werden können, ohne den Tod nothwendig herbeizuführen, beweist ein Selbstmordsversuch, welchen Easton (Lancet, II, 2. p. 34) mittheilt. Wenn wir z. B. an einen Fall von Taylor denken, wonach ein blosses Probiren einer für Sherry gehaltenen Aconittinctur einem Englischen Zollbeamten das Leben kostete und uns daran erinnern, dass verschiedene tödliche Vergiftungen durch weniger als eine Drachme Englischer Tincturen, unter denen die Fleming'sche die stärkste ist, bewirkt sind (vgl. mein Handbuch der Toxicologie p. 570), so scheint es fast wunderbar, dass im gedachten Falle 3 Drachmen von Fleming's Tinctura Aconiti nicht

lethal wirkten, zumal da erst sehr spät Erbrechen durch Zinkvitriol bewirkt wurde. In diesem Falle rettete indessen ohne Zweifel das gute Frühstück, welches sie vorher eingenommen hatte, des Leben der Patientin, indem dadurch die Aufsaugung des Giftes gehindert wurde, weshalb auch die sonst meist in wenigen Minuten sich einstellenden Symptome erst in  $\frac{1}{2}$  Stunde geltend machten.

#### 15. Papaveraceae.

*Morphium*. Steinbömer in Norden (Schuchardts Zeitschr. H. 4. p. 364) berichtet über eine eigenthümliche Idiosynkrasie gegen *Morphium*, die sich bei einem kräftigen Manne kund gab. Es trat nämlich nach 3 Gaben von  $\frac{1}{4}$  Gran Kermes minerale und  $\frac{1}{6}$  Gr. essigsauerm *Morphium* heftiges Hautjucken und Tags darauf ein Ausschlag von hirsekorngrossen, mit wasserheller Flüssigkeit gefüllten Bläschen über den ganzen Körper und besonders am linken Vorderarme ein. Das in 8 Tagen verlaufene Exanthem wurde durch eine weitere Dosis desselben Pulvers wieder hervorgerufen und trat auch später wieder auf, als der Kranke 2 Dosen von  $\frac{1}{2}$  Gran *Plumbum aceticum* und  $\frac{1}{8}$  Gran *Opium* enthielt.

Unter dem Titel „Bekenntnisse einer Laudanum-Trinkerin“ theilt W. Whalley (Lancet. II, 2. p. 35) einen Fall mit, wo eine Dame, die anfangs wegen Coliken Opiumtinctur anwandte, sich allmählig an den Gebrauch derselben gewöhnte und diesen 14 Jahre fortsetzte, und zwar in steigender Dosis, so dass sie in wenigen Jahren ein Quart (2 Pint) in der Woche consumirte. Sie befand sich dabei lange Zeit wohl und war namentlich nie verstopft, nur wenn sie einen Tag aussetzte, befand sie sich schlecht und das Sehvermögen hatte etwas abgenommen. Erst nach 14 Jahren stellte sich Kopfweh, Durst, Schlaflosigkeit und Appetitmangel ein. Whalley's Versuche, ihr den Opiumgenuss ganz abzugewöhnen, scheiterten am Widerstande der Familie.

Um einen Opiummesser dreht sich auch eine andere Opiumvergiftung, welche Ludlow (Brit. med. journ. July 7) berichtet und wo aus Versehen statt der gewöhnlich  $\frac{1}{2}$  Unze Laudanumtinctur 1 Unze und wahrscheinlich auch stärkere Tinctur genommen war; es folgten die Erscheinungen des Sopors wie bei gewöhnlichen Opiumvergiftungen. Der Patient genas, und zwar, wie es scheint, dadurch, dass er, nachdem Electricität vergeblich versucht war, mehrere Stunden von dazu requirirten kräftigen Policemen mit nassen Handtüchern ernst und anhaltend durchgeprügelt wurde.

#### 16. Coriariaceae.

Die neueren Untersuchungen über das *Coriamyrtin*, das wirksame Princip der so sehr giftigen Myrthensumachs, über welches bereits im Jahresberichte für 1864 Mittheilungen gemacht wurden, von dem Entdecker des Stoffes, J. Riban (Comptes rend. LXIII. p. 476 und 680) veröffentlicht, sind rein chemischer Natur und

haben bereits unter den pharmacognostischen Miscellen (p. 159 u. 160 dieses Berichtes) durch Prof. Wiggers ihre Erledigung gefunden, so dass ich sie hier übergehen kann.

#### 17. Leguminosae.

*Arachis hypogaea* L. *Toxicologie* von Chevallier (Journ. de Chim. med. Fevr. p. 82). In Marseille starb ein 14jähriges Mädchen, angeblich nach dem Genusse einer unbestimmten Anzahl Erdnüsse, wahrscheinlich im Betrage von einigen Kilogrammen, die sie auf der Strasse in der Nähe einer Erdnussölfabrik aufgelesen hatte. Sie soll danach 14 Tage hindurch an Koliken gelitten, später an Erbrechen und unter schrecklichen Qualen den Tod gefunden haben. Ob übrigens diese Symptome wirklich durch den allem Anscheine nach sehr unmässigen Genuss der Früchte der *Arachis hypogaea* bedingt waren, und ob man den in den Tropenländern ja im gerösteten Zustande als Nahrungsmittel dienenden Erdnüssen hiernach eine Stelle unter den giftigen Leguminosen einräumen muss, ist eine Frage, die sich Ref. zu entscheiden nicht getraut; vielleicht sind im vorliegenden Falle Euphorbiaceen-Samen in Frage gekommen, die in Frankreich häufig zur Oelbereitung dienen.

*Physostigma venenosum* Balf. Eine Arbeit von W. Laske-wich über die Wirkung der Ordeal bean (Virch. Arch. XXXV, 2. 291) urgirt die primäre Wirkung derselben auf das Herz, doch gibt der Verfasser zu, dass der Tod durch Herzlähmung nur erfolge, wenn das Gift direct in das Blut gespritzt werde, sonst aber auch durch Asphyxie. F. Bauer (Med. Centralbl. 37) stellt ganz in Abrede, dass der Tod durch Herzlähmung erfolge.

*Eserin*. In einer Arbeit von Vée und Leven, die am ausführlichsten in der These des Ersteren (Recherches chimiques et physiologiques sur la fève du Calabar. Paris, Félix Malteste 1865) mitgetheilt ist, über das wirksame Princip der Calabarbohne, welche dem Ref. erst jetzt zugänglich wurde, und aus welcher der chemische Theil bereits im vorjährigen Berichte von Prof. Wiggers hervorgehoben wurde, finden sich eine Reihe von Thierversuchen, nach welchen das sog. *Eserin* die pupillenverengernde und giftige Wirkung der *Semina Physostigmatis* bedingt, und zwar erstere bei Menschen schon von  $\frac{1}{2500}$  Mgrm. Sowohl bei Kaninchen als bei Hunden und Meerschweinchen wirken wenige Mgrm. bei subcutaner Application und auch von der Augenbindehaut aus lethal; es ist in allen diesen Fällen die Pupillenverengung aber nicht constant. Bei Menschen wirken schon 4 Mgrm. toxisch und durch 1 Cgrm. kann mehrstündige Vergiftung, characterisirt durch Ekel, Erbrechen, Schwere im Kopfe und grosse Muskelschwäche, bedingt werden. Gegen Strychnin wirkt das Eserin nicht antidotarisch.

#### 18. Pomaceae.

*Intoxication in Folge des Genusses unreifer Birnen*, von Ad. Fischer (Wien. med. Presse. 34). Ein 14jähriger Bursche, wel-

cher 25 unreife Birnen verspeist hatte, bekam 1 Stunde nachher Kopfschmerzen, Schwindel, Neigung zum Erbrechen, stürzte hin und verlor das Bewusstsein. Etwa 6 Stunde später constatirte man im Wiener allgemeinen Krankenhause Glotzen der Augen, mässige Erweiterung der Pupillen, Schaum an den Lippen, beschleunigte Respiration bei retardirtem Pulse, Zucken im Gesicht und an den Ober- und Unterextremitäten, völliges Aufgehobensein des Bewusstseins und Verlust der Sprache. Am Morgen nach dem Zufalle (Abends vorher war eine Morphiuminjection gemacht) hatten die klonischen Krämpfe nachgelassen, dagegen war Pat. noch sprachlos, ohne dass die Seelenthätigkeit gestört war, und diese Sprachlosigkeit hielt 6 Tage an und verlor sich erst allmählig (anfangs Stottern und grosse Anstrengung beim Sprechen) wieder. Fischer betrachtet die Erscheinungen als die einer leichten Blausäurevergiftung, bedingt durch den Amygdalingehalt der Birnkerne, glaubt den fleischigen Theilen, die lauter unschädliche Stoffe enthalten, keinen Antheil an den Erscheinungen zuschreiben zu müssen und leitet die räthselhafte Erscheinung der Sprachlosigkeit von centraler Störung ab, nicht vom Hypoglossus, indem die Bewegung der Zunge, welche durch diesen Nerv vermittelt wird, nicht gestört war.

## γ. Thierische Gifte und Arzneimittel.

### 1. Arachniden.

*Androctonus occitanus*. *Toxicologie*, von Paul Bert (Gaz. de Paris 1865. 49). B. bediente sich wohl conservirter, an der Sonne getrockneter, im Januar bis April in Aegypten gefangener Scorpione, deren Schwanzblase Gift genug enthielt, um 2—3 Frösche schnell zu tödten, wenn ein Stück der Blase unter deren Haut gebracht wurde. Die locale Wirkung ist dabei unbedeutend; nach 1 Stunde entwickeln sich Krämpfe, ähnlich wie bei Strychnin, getrennt durch comaähnliche Intervalle, in denen die Sensibilität zwar erhalten, die Reflexaction aber gehemmt scheint. Bisweilen (bei sehr grosser Dosis vermuthlich) waren diese Krämpfe sehr schwach, wo sie in Intervallen auftraten, nahmen sie an Intensität und Dauer der Paroxysmen zu, und der Tod erfolgte bald in starrer Streckung bald in Erschlaffung. Zu Anfang eines jeden Anfalls blieb das Herz in der Diastole stehen und setzte 2—3 Schläge aus; nach völlig erloschener Sensibilität schlug es noch und blieb, wenn es stillstand, erregbar durch mechanische Reize. Das Blut zeigte keine Abnormitäten. Die Lymphherzen hörten kurz nach dem Beginn der allgemeinen Lähmung zu schlagen auf; letztere breitete sich von hinten nach vorn aus, so dass die Augenmuskeln am längsten functionirten. Die elektrische Reizbarkeit der Muskeln blieb intact, dagegen waren die Bewegungsnerven gegen starke Inductionsströme unempfindlich. Bei Unterbindung eines Hinter-

beines mit Schonung der Nerven traten in ihm Convulsionen ein, aber der Ischiadicus behielt seine Reizbarkeit; bei Durchschneidung der Nerven traten Convulsionen nicht ein. Durchschneidung des Rückenmarks hob die Convulsionen weder in den Vorder- noch in den Hinterbeinen auf; der Umstand, dass die Krämpfe gleichzeitig in den vordern und hintern Extremitäten auftreten, scheint auf ein Ergriffensein der ganzen Medulla opinalis zu deuten. Hieraus glaubt B. schliessen zu dürfen, dass das Gift der Scorpionen wie Curare auf das peripherische Ende der Nerven wirkt und motorische Lähmung herbeiführt, die Sensibilität, Blut, Herz und Muskeln intact lassend, daneben aber auch das Rückenmark in seiner ganzen Ausdehnung afficirt und wie das Strychnin heftige Convulsionen hervorruft.

Die Intoxication durch Scorpionstich bespricht Heinel (Oesterr. Ztschr. f. prakt. Heilk. 27), welcher nach Versuchen am eignen Körper unsere Angabe (Handbuch der Toxicologie S. 254) bestätigt, dass *Scorpio italicus* und andere kleine Scorpionen nur unbedeutende örtliche Entzündung und schmerzhaftige Schwellung, die oft schon nach  $\frac{1}{4}$  Stunde schwindet, bewirkt; Jucken an der Bissstelle und Zungenkriebeln empfand er nie. Mit einem weissen, dem *Buthus afer* an Grösse gleichen, Scorpion aus Syra experimentirte H. an kleinen Thieren und fand, dass kleine Vögel fast momentan und Frösche nach wenigen Secunden durch einen Scorpionstich zu Grunde gehen, wobei der Tod ruhig unter schwachen Muskelzuckungen und constant bei beschleunigter Respiration erfolgt. Krämpfe, wie bei Strychninvergiftungen, treten nie ein. Bei den Sectionen findet sich das Herz leer, die Blutgerinnung und die Körperchen sind normal. Die Larve von *Tenebrio obscurus* wird, von Scorpionen gestochen, regungslos, lebt aber nach einigen Secunden wieder auf und häutet sich vor der Zeit, was an die Beobachtung von Fabre erinnert, dass *Cleonus ophthalmicus* (Hohlrüsselkäfer), von einer *Cerceris* (Wespenart) gestochen, ebenfalls regungslos bleibt, aber die vegetativen Functionen fort dauern und Fäulniss nicht eintritt (Ann. des sc. med. IV, 129).

Als eigenthümliche Erscheinung erwähnen wir hier nach Journ. de Chim. med. (Mars p. 170) einer *Spinne Andalusiens*, welche bisher zoologisch nicht festgestellt wurde, nach Felice da Cuente aber grosse Aehnlichkeit mit der in der Umgegend von Montpellier häufigen Maurerspinne (*Cteniza cuementaria* Latr. Ref.) besitzt. Sie soll grosse Verheerungen unter Thieren und Pflanzen anrichten und selbst Menschen anfallen; ihre Bisse rufen anfangs sehr schmerzhaftige Geschwulst und in grösserer Zahl selbst tödliche Erkrankung hervor.

## 2. Insecten.

*Xylocopa violaceu* Latr. (Apis violacea L. Holzbiene). Toxicologie von P. Bert (Gaz. de Paris. 1865. 49). Die Stiche von 2 Holzbienen können einen jungen Sperling tödten; Frösche sind

gegen das Gift unempfindlicher, so dass selbst 12 in den blossgelegten Muskeln stechende Bienen den Tod erst in 4½ Stunden bewirken. Das Bienengift veranlasst lebhaften Schmerz, locale Ekchymosen und Lividität, allmählig in Lähmung übergehende Trägheit der Bewegungen, ohne Beeinträchtigung der Sensibilität und des Bewusstseins, verlangsamte und erschwerte Respiration; der Tod erfolgt in vollständiger Erschlaffung, das Herz pulsirt fort, Muskeln (mit Ausnahme der direct getroffenen) und Nerven bleiben elektrisch reizbar. Reizung der hinteren Rückenmarksstränge, nicht der Nerven erzeugt Reflexbewegung; Strychnin bewirkt bei einem mit Bienengift vergifteten Thiere, selbst nach vollständigem Cessiren willkürlicher Bewegungen, heftige Convulsionen. Der Tod erfolgt asphyktisch. Das Gift erregt auf der Zunge einen eigenthümlichen Geschmack und ziemlich heftiges Brennen wie Ameisensäure und enthält eine fixe Säure; beim Eindampfen zeigen sich undeutliche Krystalle; Ammoniak oder Gerbsäure geben ein in Säuren lösliches weissliches Präcipitat, Platinchlorid verbindet sich damit zu einem gelblichen Körper. (Anwesenheit einer organischen Base?)

*Lytta vesicatoria* Latr. Ueber Wirkung und Nachweis des Cantharidins, von R. F. Radecki (Die Cantharidinvergiftung. Dorpat, 1866. Diss.). Auf die unter Dragendorff ausgeführten chemischen Untersuchungen von Bluhm über das Cantharidin, welche bereits von Prof. Wiggers im vorjährigen Berichte ihre Erledigung gefunden haben, stützt sich die ebengenannte, ebenfalls unter Dragendorff gearbeitete toxicologische Studie über denselben Stoff. Nach einer historischen Darlegung der auf die Canthariden und insbesondere auf die chemische Untersuchung derselben sich beziehenden literarischen Angaben wird zunächst ein Fall von Buhl (Zeitschr. für rationelle Medicin. 1856. VIII. p. 32) zergliedert, in welchem Pettenkofer vermittelst Aether aus dem Blute des angeblich in Folge eines handtellergrossen Vesicators zu Grunde gegangenen Individuums eine Substanz ausgezogen haben will, welche auf der Conjunctiva eines Kaninchens eine Blase gezogen haben soll. Radecki bezweifelt, dass es in diesem Falle sich um Cantharidin handelt, indem die fraglichen Mengen nie Blasenbildung, sondern nur mehr oder minder heftige Entzündung auf der Kaninchenbindehaut hervorrufen, Blasen aber oft spontan auf der Conjunctiva des Kaninchens entstehen und es nicht möglich sei, mit Aether diesen Stoff aus dem Blute zu extrahiren (vgl. Puczniewski's Dissertation de venenis, praesertim cantharidino, strychnino, atropino post intoxicatione in sanguine rependiis. Dorpat, 1858. p. 76). Es reihen sich dann an eine weitere Kritik der Methoden von Tichborne und A. Husemann die Versuche des Verfassers, nach dem von Bluhme gegebenen Princip, d. h. zuvoriger Behandlung mit einer starken Säure, um das gegen starke Basen nach Art einer Säure sich verhaltende Cantharidin aus der vermutheten Verbindung mit einer Basis frei zu machen, ehe das Lösungsmittel (Chloroform) zur Anwendung kommt, in Körpertheilen mit Cantharidin vergifteter Thiere nachzuweisen. Der

Nachweis wurde zuerst im Harn ausgeführt; es wurde demselben Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction zugesetzt und auf dem Dampfbade  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erwärmt, dann die angesäuerte Flüssigkeit mit  $\frac{1}{3}$  ihrer Menge Chloroform durchgeschüttelt und letzteres von der wässrigen Flüssigkeit abgeschieden und sorgfältig getrennt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Chloroforms (es waren 15 Ccm. des trüben, eiweissreichen Harnes einer mit 1,86 Grm. gepulverter Canthariden = 0,0047 Grm. Cantharidin benutzt) blieb auf der Glasschale ein brauner fettiger, leicht in einigen Ccm. Süssmandelöl, löslicher Niederschlag; ein Tropfen der Lösung in Oel bewirkten Entzündung an der Bindehaut des Kaninchenauges, nur Röthung auf der Haut des Verfassers. Aus dem Magen und Darminhalte derselben Katze erhielt Radecki nach demselben etwas modificirten Verfahren, indem die genannten Objecte mit Alkohol und Schwefelsäure extrahirt wurden, der alkoholische Auszug dann abfiltrirt, mit etwas Wasser gemischt, eingedampft und der erhaltene Rückstand mit Chloroform behandelt wurden, deutliche Cantharidinreaction; der Auszug aus Nieren und Harnblase gab nur unbedeutende Reaction auf der Kaninchenbindehaut. Lungen, Herz, Leber, Pancreas, Milz und Harn lieferten kein Resultat. Das etwa in gleicher Weise behandelte Blut gab weder in diesem Falle, noch bei einem mit 60 Grm. gepulverten Canthariden vergifteten Füllen, aus dessen Harn 0,0098 Grm. Cantharidin dargestellt wurde — im Magen und Darm fanden sich 0,0552 Grm. — ein Resultat, welches Radecki erst nach einem anderen Verfahren erhielt, durch welches die Albuminate zerstört wurden (vorheriges Defibriniren des Blutes erwies sich ungenügend). Radecki kochte das Blut einer mit 0,1 Grm. Cantharidin vergifteten Katze unter so lange fortgesetztem Zusätze von *Aetzkahllauge* (von 6 $\frac{1}{2}$ %), bis die sonst beim Kochen des Blutes sich manifestirende leimartige Masse nur in höchst geringen Spuren vorhanden war; nach Abkühlung der Flüssigkeit wurde sie im Ueberschusse mit Schwefelsäure versetzt und nun von Neuem, nachdem Alkohol hinzugefügt war, gekocht; das abdestillirte und dann mit Chloroform behandelte Filtrat hinterliess nach Verdunsten des Chloroforms einen Rückstand, der energisch Blasen zog.

Nachdem Radecki sich überzeugt hatte, dass das Cantharidin dialysabel ist und durch Pergamentpapier vollständig hindurch geht, während es durch Schweinsblase nicht völlig dialysirt, indem es mit den in Wasser löslichen anorganischen Bestandtheilen eine Verbindung eingeht, dass auch bei Gegenwart von Säuren oder Salzen oder von beiden die Dialyse vor sich geht, und dass die Dialyse so vollständig ist, dass von 0,0414 Grm. basischer Cantharidin-Magnesia 0,0410 wieder erhalten werden konnten, führte er zur Trennung des Cantharidins von den Albuminaten der Organe dialytische Versuche mit den Organen vergifteter Thiere aus und erhielt positive Resultate für Darm und Fäces, Blut, Nieren und Leber, undeutliche auch für das Gehirn. In diesem Falle wurde das zu dialysirende Organ vor Ausführung der Dialyse mit Aetz-

kali gekocht, um eine möglichst gleichmässige Vertheilung seiner Bestandtheile mit dem Dialysator herbeizuführen. Es gelang Radecki ferner, das Cantharidin noch 84 Tage nach der Vergiftung aus dem Magen einer stark verwesenen Katze nachzuweisen, so dass die Angabe von Seymard, dass sich das Cantharidin durch die Fäulniss zersetze, zweifelhaft ist. Der Nachweis gelang, trotzdem dass der zum Nachweis kleiner Mengen ganz untaugliche Aether (Chloroform löst 10mal mehr (100 Theile Chlorof. 1,20 Th. Cantharidin) als Aether (100 Theile Aether 0,11 Gewth. Canth.) verwendet wurde.

Hierauf gründet R. die Methoden zum Nachweise des Cantharidins in gerichtlich-medizinischen Fällen, die sich sehr einfach aus den Anführungen ergeben, und reiht daran die Besprechung der Frage, welche Organe besonders zu untersuchen seien. Hier steht natürlich der Magen obenan; das Blut verdient Berücksichtigung, weil es auch bei Vergiftung von der Haut aus Cantharidin enthält; von den parenchymatösen Organen hält Radecki besonders Leber und Nieren geeignet. Auch die Muskeln scheinen sehr viel Cantharidin zu enthalten; der Schenkel eines Huhnes, das mit Canthariden gefüttert war, wirkte in 1 Stunde auf ein Kätzchen tödlich. Chemische Untersuchung hatten bisher kein sicheres Resultat, da Radecki zur Zeit derselben das Verfahren mit Aetzkali noch nicht kannte. In einzelnen Fällen zeigte der Herzmuskel frische myokarditische Heerde.

Als Reaction von Werth lässt Radecki nur die physiologische Wirkung des Cantharidins zu, und zwar die auf die menschliche Haut, indem die Application auf die innere Lippenfläche junger Thiere, das falsche, durch das Abwischen mit den Pfoten bedingte Resultat einer erodirten Schleimhautstelle, wie sie nach allen caustischen Substanzen eintritt, bewirkt. Er zieht die Application auf die Brust wegen der geringeren Bewegung dieser Körperparthie derjenigen auf den Arm (Bluhm) vor.

Weitere toxikologische Versuche des Verfassers seigten, dass der Igel eine Immunität gegen Spanische Fliegen besitzt, dass von Vögeln Tauben, Enten, Seeadler dem Einflusse des Cantharidins unterliegen, während Hühner vollständig unempfindlich dagegen sind, mag das Gift durch den Magen, das Unterhautbindegewebe oder eine Vene beigebracht sein, wonach weder Vergiftungserscheinungen bei Lebzeiten noch pathologische Veränderungen bei der Section beobachtet werden. Auch Frösche erkrankten nicht nach Einbringen des Giftes in Magen, Unterhautbindegewebe oder Mastdarm.

Von Wichtigkeit sind noch einige Angaben über die Ausscheidung des Cantharidins. Da auch nach subcutaner Anwendung Magendarmentzündung constatirt wurde, ist die Ausscheidung durch die Galle anzunehmen; im Speichel wurde Cantharidin nicht aufgefunden; das Meiste geht durch den Urin fort. Bei Kaninchen zeigt sich dasselbe schon 1—1½ Stunden nach der Vergiftung im Urin. Bei Hühnern scheint die Ausscheidung eine langsamere zu



sein. Beim Menschen, über welchen 2 Beobachtungen in Dorpat gemacht wurden, scheint in 48 Stunden alles in das Blut aufgenommene Cantharidin wieder eliminirt zu werden.

Ausser dem Cantharidin untersuchte Radecki noch das in den Canthariden enthaltene *flüchtige Princip* toxicologisch, das er durch eine Reihe von Destillationen grob gepulverter, mit Wasser angefeuchteter Canthariden und Behandeln des Destillats mit Aether darstellte. Das opalisirende, äusserst penetrant nach Canthariden riechende, schwach sauer reagirende Destillat verlor allmählig seinen Geruch und seine opalisirenden Eigenschaften und gab an Aether das ganze Quantum des flüchtigen Körpers ab; die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten einen geringen öligen, sauer, stark betäubend, fast an Nicotin erinnernd, riechenden Rückstand ab. Wird das Destillat aus Canthariden mit Zusatz von gebrannter Magnesia hergestellt, so ist es klar, opalisirt und riecht nicht, so dass man annehmen darf, es bilde der flüchtige Stoff eine Verbindung mit starken Basen, wobei er seine Flüchtigkeit einbüsst. Dieser Stoff wirkt narkotisch, wie das Canthariden, zieht aber keine Blasen, und ist in Bezug auf die Wirksamkeit der Canthariden nicht ohne Bedeutung. Wird der Cantharidengehalt zu 0,262 Proc. angenommen, so müsste unter sonst gleichen Bedingungen 1 Grm. Canthariden 0,002 Grm. Cantharidin entsprechen; in Wirklichkeit aber wirkt nach Radecki's Versuchen die erstere Masse stärker und eher tödlich als letztere bei Thieren von gleicher Beschaffenheit. (Uebrigens fand Radecki in Canthariden viel mehr Cantharidin als Bluhm, nämlich 0,3377%). Dieser flüchtige Stoff ist vielleicht das Aphrodisiacum in den Spanischen Fliegen, wenigstens fand sich bei einem Kater in Radecki's Versuchen ein Harn mit reichlichen Samenfäden.

*Gerichtlich chemischer Nachweis einer Vergiftung mit Canthariden*, von A. Husemann (Arch. f. Pharm. Dec. p. 220). Bei einem Tanzfeste waren bei einer ganzen Gesellschaft nach dem Genusse eines Liqueurs Erscheinungen derselben Art (welche? ist nicht angegeben) aufgetreten, die den Tags darauf von mehreren Theilnehmern des Festes consultirten Arzt die Wahrscheinlichkeitsdiagnose auf Cantharidenvergiftung stellen liess. Prof. A. Husemann in Chur, dem ein Rest des Liqueurs zur chemischen Untersuchung übergeben war, wies darin nach der von ihm angegebenen Methode eine Substanz nach, welche die mikroskopischen Eigenschaften des Cantharidin zeigte, die Eboli'sche Reaction gab und Blasenbildung an der inneren Lippenfläche des Experten hervorrief. Vielleicht würde die Methode von Bluhm noch grössere Quantitäten Cantharidin zu Tage gefördert haben.

### 3. Fische.

*Accipenser Huso L. Toxicologie*, von Hörschelmann (Petersb. med. Zeitschr. X. H. 4 u. 5. p. 275). Hörschelmann berichtet über die Vergiftung zweier Eheleute durch eingesalzene

Hansen; die Frau starb schon 2 Stunden nach dem Genuße, sie und der Mann litten an Magenkrampf und Erbrechen; letzterer, welcher genas, zeigte mehrere Tage Pupillenerweiterung, Blindheit und Unempfindlichkeit der Haut und der Zunge, Verstopfung und Abstossung des Epithels (Oberhäutchens) in Mund und Schlund, alles Symptome, die schon bei älteren ähnlichen Beobachtungen (vergl. mein Handbuch der Toxicologie p. 331) von Kieter u. A. bei dieser jetzt scheinbar seltener gewordenen Intoxication vorkommen.

*Trachinus Draco* L. *Toxicologie* von Dr. Ullmer (Allgem. militair-ärztl. Ztg. 1865. 42). Die Mittheilung betrifft einen Triestiner Fischer, der beim Ausleeren der Netze durch einen Stich eines Petermännchen am Nagelgliede des rechten Daumen verletzt wurde, wonach Anschwellung der Hand und des Armes, von Delirien und Fieber begleitet, eintraten und der Tod innerhalb 3 Tagen erfolgte. Der eigenthümliche Verlauf des Falles und besonders der Umstand, dass die ursprüngliche Verletzung nicht einmal in Verschwärung übergegangen war, lassen den Verf. das Vorhandensein eines specifischen Giftes nicht bezweifeln, obschon ja weder bei dem Petermännchen, noch bei *Trachinus arenus* (Familie der Percoiden), *Scorpaena* (Familie der Trigloiden) und *Zeus faber* (Familie der Scomberoiden), welche als giftige Fische des adriatischen Meeres vom Volke bezeichnet werden, giftbereitende Organe nachgewiesen sind. Tödlich endende Fälle von Verletzung durch deren Stacheln gehören nach Ullmer zu den Seltenheiten.

#### 4. Amphibien.

*Salamandergift*, von Zalesky (Hoppe-Seyler's med.-chem. Unters. H. I. p. 84). Die Giftigkeit des Salamander, *Salamandra maculata* L., ist zwar in früheren Zeiten vielfach bezweifelt worden; seit den interessanten Versuchen von Vulpian (1856) zweifelt indessen kein Einsichtiger mehr daran. Nichts desto weniger wird Jedermann davon überrascht sein, dass in dem Hautdrüsensecret, auf welchem ja die giftigen Eigenschaften des Thieres beruhen, ein *Alkaloid* vorhanden sei, das eben der Träger der toxischen Wirkung ist. Die Kenntniss dieses Stoffes verdanken wir Zalesky, der demselben von dem Persischen Worte *Samandar* den Namen *Samandarin* beigelegt hat.

Das Salamandersecret besitzt weisse Farbe, zähe Consistenz, alkalische Reaction, scharfen, bitteren Geschmack und einen feinen, nicht unangenehmen Geruch; mikroskopisch erscheint es der Milch sehr ähnlich durch die grosse Anzahl von stark lichtbrechenden Kügelchen, welche nach Zusatz von Alkohol, Aether und Essigsäure verschwinden. An der Luft getrocknet, hinterlässt es eine opalisirende, ziemlich durchsichtige, brüchige Masse, die in Wasser wieder aufquillt und ihre rahmartige Consistenz und weisse Farbe wieder annimmt.

Das frische Secret trübt Wasser milchig, löst sich indess nur zum kleineren Theile darin; die wässrige Lösung reagirt alkalisch, riecht nicht unangenehm, filtrirt langsam und trübe. Aether schlägt die die Lösung trübende Substanz nieder als in Salzsäure lösliches und durch Wasser wieder fällbares Präcipitāt. Bei 59° coagulirt die Lösung, nach Filtration des weissen käsigen Niederschlags bekommt man eine vollkommen klare, alkalische, angenehm riechende und intensiv giftige Flüssigkeit, die sehr reichlich Phosphorsäure und Stickstoff enthält. Durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure entsteht ein amorpher, farbloser, spröder, in Wasser oder Alkohol nur schwer wieder löslicher Rückstand; völlig eingetrocknet verliert die Substanz ihre Giftigkeit. Wird die concentrirte Lösung mit etwas Salzsäure angesäuert, so giebt sie getrocknet feine nadelförmige Krystalle, die nicht giftig wirken.

In Alkohol gibt das Salamandersecret weisse, elastische, zu Boden sinkende Klumpen; die Lösung ist etwas gelblich, neutral und gibt im Vacuum getrocknet einen Rückstand von theilweise farblosen Krystallen, theilweise amorpher, gelber Masse, welche letztere die Giftigkeit des ganzen Secretes besitzt.

Zur Isolation dieses Stoffes wurde der Rückstand zunächst mit wenig Wasser ausgezogen. Das schwach gefärbte Wasserextract war neutral und gab beim Verdunsten eine amorphe Masse, die in Wasser gelöst sich nicht giftig erwies; in der Lösung gab Platinchlorid einen gelben flockigen, Silbernitrat einen weissen Niederschlag. Der in Wasser nicht lösliche Theil, mit Aether ausgezogen, gab nach Verdunsten des Filtrats eine weiche, rothe, ebenfalls ungiftige Substanz. Der in Wasser und Aether unlösliche Theil wurde in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet, die dadurch gebildeten Krystallnadeln mit kaltem Alkohol gereinigt; sie zeigten Stickstoffgehalt, hinterliessen beim Erhitzen Kohle unter Entwicklung eines Benzoësäure ähnlichen Geruches und griffen Platinblech stark an, waren ungiftig und gaben in wässriger Lösung mit Platinchlorid einen gelben flockigen Niederschlag.

Aetherextract des Secretes ist ungiftig; die verdunstete Lösung enthält viel Cholesterin. Die Albuminstoffe des Secretes werden durch fixe Alkalien leicht gelöst, durch Essigsäure wieder gefällt und sind nur theilweise in Wasser löslich. — Anhaltendes Kochen des wässrigen Auszuges des Secretes zerstört die Giftigkeit nicht; das Destillat ist ungiftig.

Phosphormolybdänsäure giebt im wässrigen heissen Auszuge einen reichlichen, gelblich weissen Niederschlag in käsigen Flocken. Dieser intensiv giftige Niederschlag wurde ausgewaschen, mit Barytwasser gelöst, der überschüssige Baryt durch Kohlensäure gefällt, gekocht und filtrirt, das Filtrat aus einer tubulirten Retorte erst über freiem Feuer möglichst abdestillirt, dann im Wasserstoffstrome auf dem Wasserbade völlig getrocknet; ehe der Rückstand völlig trocken ist, bilden sich reichlich lange, nadelförmige, beim völligen Austrocknen wieder verschwindende Krystalle; beim völligen

Trocknen restirt eine spröde, farblose, amorphe, zum grössten Theile in Wasser, dem sie alkalische Reaction ertheilt, leicht lösliche, durch Phosphormolybdänsäure und Platinchlorid fällbare und auf das Stärkste giftige Masse. Auch beim Trocknen im Wasserstoffstrome wurde ein Theil der Base in einen harzigen Körper verändert, der sich in Alkohol mit grünlicher Fluorescenz löst. Die freie getrocknete Basis behält mehrere Monate ihre Giftigkeit unverändert bei. Sie hat nach der Analyse die wahrscheinliche Formel von  $C_{65}H_{60}N_{2}O_{10}$ .

Die von Zalesky mit dieser Basis, zu deren Darstellung er das Secret von 1000 Salamandern verwendete, angestellten Thierversuche zeigen, dass sie das wirksame Princip des Salamandergiftes ist, indem sie bei Warmblüthern wie dieses epileptiforme Convulsionen, die, anfangs schwächer und auf einzelne Theile beschränkt, später höchst intensiv und allgemein werden, Speichelfluss, Pupillenerweiterung, Anästhesie, Schwächerwerden der Respiration, Unregelmässigkeit des Herzschlages, Muskeler schlaffung und Tod unter lähmungsartiger Ermattung bedingt. Nach den Versuchen an Fröschen afficirt das Salamandergift Hirn und Rückenmark und ist ohne spezifische Wirkung auf Herz und Muskeln.

#### 5. Vögel.

Zu den wenigen bekannten Fällen von Vergiftung durch Vögel kommt eine Intoxication in Avignon (Journ. de Chim. med. Avr. p. 193), wo mehrere Personen nach dem Genusse von auf dem Markte gekauften kleinen Vögeln, deren Eingeweide auf eine Katze tödlich wirkten, an Koliken erkrankten.

#### 6. Säugethiere.

*Wurstvergiftung.* Nach einer Mittheilung von Niedner (Berl. klin. Wochenschr. 1) erkrankten im Juli 1865 in Dresden drei erwachsene Frauenzimmer nach dem Genusse frischer Leberwurst und schwach geräucherter Blutwurst von weicher, lockerer und bröcklicher, keineswegs aber schmieriger und übelriechender Beschaffenheit. Es trat danach sofort Erbrechen ein; 2 Tage später Schlingbeschwerden, Heiserkeit, Pupillenerweiterung, Abnahme des Sehvermögens, Doppelsehen, Appetitmangel und hartnäckige Stuhlverstopfung; Erscheinungen, welche entschieden der Wurstvergiftung angehören und bei zwei der Erkrankten im September noch nicht geheilt waren. Bei der am schwersten Erkrankten bildete sich im Munde und Schlunde eine dichte Knötchen eruption von Hirsekorngrösse auf lebhaft rothem Grunde und später diphtheritische Ulceration; solche stellte sich auch am 16. Tage nach dem Wurstgenuss bei einer andern Kranken und merkwürdiger Weise auch bei einer Hausgenossin, die keine Wurst gegessen hatte, aber als Pflegerin der Kranken thätig gewesen war. Das Auffallendste ist, dass nach der Abreise der Kranken in ihre Heimath dort mehrere

Personen am „bösen Hals“ erkrankten, welche mit ihnen in Berührung kamen. Die diphtheritische Affection zeigte sich auch bei einem Hunde, der von der fraglichen Wurst genossen hatte. Wie dies Alles zu erklären ist, ob, wie Niedner meint, zu den Würsten vielleicht das Fleisch kranker, zumal an der Bräune leidender Schweine benutzt war, ob Diphtherie mit dem Genuße solchen Fleisches im Zusammenhange stehen kann, u. A. mehr ist die Wissenschaft jetzt zu sagen ausser Stande.

*Fäulnissgift.* Ueber das Fäulniss- oder Verwesungsgift haben wir im Jahre 1866 zwei werthvolle Arbeiten, beide von der Münchener medicinischen Facultät gekrönte Preisschriften, bekommen, welche zwar die Verhältnisse dieses dunkelsten Capitels der Toxicologie noch nicht ganz klar stellen, nichts destoweniger einen Fortschritt, und das, wie uns scheint, einen sehr bedeutenden, in Bezug auf diese Lehre anbahnen. Die beiden Arbeiten, als selbstständige Schriften im Buchhandel erschienen, sind von Dr. Moritz Hemmer (Experimentelle Studien über den Einfluss faulender Stoffe auf den thierischen Organismus. München, Franz. VI. u. 170 S. in 8) und von Dr. Franz Schweninger (Ueber die Wirkung faulender Substanzen auf den lebenden thierischen Organismus. München, Lentner. 31 S. in IV) verfasst. Beide liefern zur Frage von der putriden Infection (Eitervergiftung oder faulige Vergiftung) interessante experimentelle Beiträge, weichen aber in Bezug auf die Anstellung der Versuche erheblich von einander ab. Zu Hemmer's Versuchen dienten Katzen und Kaninchen; Hunde blieben ausgeschlossen, weil sie putriden Stoffen kräftiger widerstehen, zumal wenn sie an putride Nahrung gewöhnt sind. Die Versuchsthiere wurden vorher genau auf normale Beschaffenheit ihrer Functionen und Excretionen untersucht. Als Versuchsmaterial diente Muskelfleisch menschlicher Leichen, das im Juli und August bei einer Durchschnittstemperatur von 20° R., mit hinlänglichem Wasser digerirt in freier Luft der Fäulniss überlassen wurde; es hatte sich nach 6 Wochen eine durch zerfallene Gewebsmassen vollkommen trübe und undurchsichtige Flüssigkeit von schwärzlich grauer Farbe, aashaftem, besonders an Baldriansäure erinnernden Geruche und neutraler Beschaffenheit gebildet. Hemmer benutzte sowohl die unfiltrirte Flüssigkeit als besonders die mehrmals filtrirte, welche völlig klar, röthlich braun und dem nämlichen Geruche war, ausserdem wässriges und alkoholisches Extract, beide von gallertartiger Consistenz, gelblich brauner Farbe und einem der Flüssigkeit ähnlichem Geruche, endlich mit dem Destillate der ursprünglichen Flüssigkeit, das von strohgelber Farbe, durchsichtiger Beschaffenheit und weniger starkem Geruche war. Ueber die Eigenschaften der Stoffe ist noch angegeben, dass das wässrige Extract im Gegensatze zu den neutralen Flüssigkeiten schwach sauer reagierte und dass durch Erhitzen der Flüssigkeiten unter Zusatz von etwas concentrirter  $\text{NO}^5$  sich nicht unbedeutende Eiweissmengen ausfällten, wornach die filtrirte Flüssigkeit eine blass strohgelbe, die unfiltrirte eine röthlich blaue Farbe annahm.

Mikroskopisch zeigte die filtrirte Flüssigkeit nichts anderes als linienförmige Pünktchen in höchst geringer Anzahl (bei 400facher Vergrößerung), in der unfiltrirten Flüssigkeit in grösserer Anzahl, daneben die niedersten Pflanzenvegetationen; im wässrigen Extract dieselben Massen, wenig Pilze, daneben Krystalle, welche Hemmer als Tripelphosphate bezeichnet. Vibrionen fanden sich nicht darin. Hemmer's Arbeit zerfällt in 13 Versuchsreihen, deren erste die Aufnahme der gasförmigen Bestandtheile der putriden Stoffe durch die Respiration betrifft, wobei die Thiere in besonders dazu eingerichteten Kästen den Emanationen der putriden Substanz ausgesetzt wurden. Es hatte der 10tägige Aufenthalt bei 2 Kaninchen, der 8tägige resp. 4 wöchentliche bei einer alten und jungen Katze keinen Einfluss auf die Gesundheitsverhältnisse. Die 2. und 3. Versuchsreihe betrifft die subcutane Injection der filtrirten und unfiltrirten Flüssigkeit (Versuche 4. 10), woraus sich ergibt, dass der toxische Bestandtheil der Injectionsflüssigkeit (das sog. putride Gift) durch Endosmose in die Circulation gelangen kann und dann nicht geringe Störungen bedingt, indem es zuerst und sehr rasch das Nervensystem heftig erschüttert und bei seiner längeren Einwirkung einen acuten Entzündungsprocess des Digestionsapparates hervorruft, wie Symptomatologie und Leichenbefund erweisen. Durch die Inoculation des, wie weiter unten bemerkt, wirksamsten Versuchsmaterials, des trocknen Rückstandes der putriden Flüssigkeit (4 Versuche der 4. Versuchsreihe), konnte Infection nicht bewirkt werden, woran vielleicht die zu geringe Menge des zur Resorption gelangten Giftes Schuld ist. Vier weitere Versuchsreihen beziehen sich auf Einbringung der filtrirten und unfiltrirten Flüssigkeit, des wässrigen und alkoholischen Extractes in den Magen (Vers. 15—25); die drei ersten ergaben ein übereinstimmendes Bild sowohl der Erscheinungen bei Lebzeiten (Verdauungs- und Nervenerkrankungen) als des anatomischen Befundes (starke, oft hämorrhagische Entzündung des Gastrointestinaltractus neben makroskopisch geänderten Muskeln und wenig coagulirbaren Blute); eine Differenz zeigte sich darin, dass die Einführung der filtrirten und unfiltrirten Flüssigkeit vor der intensiveren Erkrankung, die nach Ablauf von 24—36 Stunden eintrat und in 3—5 Tagen zum Tode führten, Erbrechen und adäquate Symptome vorhergingen, bei der Einbringung des Extractes die Erscheinungen der Infection ohne Prodrome in 4—8 Stunden eintraten und bis zum 3. Tage lethale endeten. Es ergibt sich hieraus, dass das putride Gift an die festen Bestandtheile gebunden ist. Alkoholisches Extract, zu 1,6—2,37 Grm. in den Magen gebracht, sowie zu 0,28—0,37 Grm. in die Vena cruralis injicirt (Versuche 26 u. 27. der 9. Versuchsreihe) blieben wirkungslos, so dass also das putride Gift nicht von Alkohol aufgenommen wird. Die Versuchsreihen 10—13 beziehen sich auf die Injection der übrigen Versuchsobjecte in die Venen. Aus den Versuchen, in welchen die filtrirte putride Flüssigkeit in die Venen gebracht wurde (Vers. 28—35) ergibt sich, dass die Wirkung bei dieser Applicationsweise erst nach  $\frac{1}{2}$ —1—2 Stunden,

in einzelnen Fällen noch später auftritt, und zwar unter Verdauungs- und Nervenstörungen, die stetig zunehmen, so dass der Tod bei relativ kleinen Quantitäten in 12—24—48 Stunden eintritt, während bei sehr grossen Quantitäten plötzlicher Tod erfolgt, wahrscheinlich in Folge zu heftigen Reizes der Nervencentra und dass post mortem bei intactem Lungengewebe heftiger Catarrh der Mucosa gastrointestinalis und acute Entzündung des dazu gehörigen Drüsencomplexes, sowie dunkles, flüssiges Blut in allen Organen sich findet. Viel intensiver ist (Versuchsreihe XI. Exp. 36 u. 37) die Wirkung des unfiltrirten putriden Liquidums, indem der Tod viel rascher und auf geringere Mengen auftritt; das Auftreten lobulärer Processe in den Lungen ist nur accidentell; durch die Gegenwart grösserer oder geringerer Mengen von Partikelchen zu erklären. Das wässrige Extract (Versuchsreihe XII. Exp. 38 u. 39) zeigte die nämliche Wirkung; dagegen blieb das Destillat zu je 3 Drachmen bei Kaninchen wirkungslos (Exp. 40 u. 41). In einem Falle, in welchem die Injection irriger Weise statt in das Blut in die Gefässscheide gemacht wurde, bildete sich dadurch an der Injectionstelle ein Heerd für putride Infection. Während der Versuche, wo Hemmer sich in den mephitischen Dünsten der putriden Stoffe den grössten Theil des Tages über befand, war er von intensen Diarrhöen geplagt, die sich mit Beendigung der Versuche verloren; ein beim Abhebern zufällig in den Mund gerathenes geringes Quantum des faulenden Liquidums erregte etwas Uebelkeit und Appetitverlust für den ganzen Tag.

In diesen Versuchsergebnissen Hemmer's ist als ein Fortschritt hervorzuheben, dass auch die subcutane Injection nicht bloss locale Affectionen (Verjauchung, Carbunkeleruption) bedingt, sondern in prägnanter Weise die Allgemeinerscheinungen der Infectio putrida erzeugt (entgegen den Angaben von Stich). Ferner ist hervorzuheben, dass die Mengen, welche Hemmer toxisch fand, viel geringer sind als die von den meisten früheren Autoren verwendeten; er bedurfte zur Erregung von Krankheit bei Injectionen in die Venen höchstens 1 Drachme, zur Tödtung  $2\frac{1}{2}$  Drachme (entsprechend 0,126 Grn. resp. 0,409 Grn. des wässrigen Extractes) der filtrirten Flüssigkeit bei Kaninchen und Katzen. Bei Injection in das subcutane Bindegewebe wirkten 4—6 Drachmen toxisch und lethal, in den Magen 6 Drachen toxisch, aber nicht lethal, höchstens 2 Unzen tödlich. Eine vollkommene Immunität gegen das Gift ermittelte Hemmer nicht, dagegen auf individuelle Verhältnisse zurückzuführende Schwankungen in Bezug auf die Zeit des Erkrankens, welche selbst bei Injection in das Blut ausnahmsweise in 6 Stunden sich zeigt, d. h. in der Zeit, in welcher die Erkrankung nach subcutaner Injection in der Regel erfolgt, wo dann der Tod in 12—24 Stunden eintritt.

In Bezug auf die Symptomatologie bestätigt Hemmer die Angaben von Panum, dass als charakteristische Symptome anzusehen sind: heftige active Nervenaffecte im Beginne (Convulsionen) mit allgemeiner Depression im weiteren Verlaufe der Infection, in-

tensive Darmaffection, längere Einwirkung des Giftes bis zum Eintritte der Infection und langsame Genesung. Es lassen sich übrigens mehrere Grade der Erkrankung unterscheiden: 1. Der leichteste Grade characterisirt sich durch Unbehagen, Appetitverlust; Trägheit der Bewegungen, etwas wasserreichere, nicht gerade diarrhoische Stühle; keine Nervenaffectionen, bedeutende Erhöhung der Pulsfrequenz bei gleichbleibender Temperatur und Respiration. 2. Heftigere Erkrankung wird durch Unruhe, Aufregung, Unstätigkeit der Bewegungen eingeleitet, der plötzliche Erschöpfung folgt, die sich durch Apathie, Unsicherheit und Trägheit äussert, gänzlicher Appetitverlust, bei Katzen Würgen und öfters wiederholtes Erbrechen, dann Schäumen vor dem Munde und Abträufeln fadenziehender Massen aus dem Munde, oft anhaltend bis kurz vor dem Tode; ferner gleichzeitig Frostschauer, Zittern, Subsultus tendinum einzelner Muskelparthien, der Haut, der Gesichtsmuskeln, schliesslich des ganzen Körpers, Convulsionen, Wälzen um die Körperaxe, krampfhaftes Zusammenziehen nach vorn, so dass das Thier wie geballt aussieht, masticatorischer Krampf, Opisthotonos, von Relaxation der Muskeln gefolgt; diese Nervenzufälle wiederholen sich anfangs in längeren, später immer in kürzeren Pausen, bisweilen durch Berührung erregt, bis ein allgemeiner Depressionszustand des ganzen Nervensystems (Somnolenz, Anästhesie, Muskelparalyse) sich einstellen; der Tod kann auf der Höhe der Nervenaffecte oder in Folge der Erschöpfung später erfolgen. Ueberleben die Thiere die Nervenaffectionen, so zeigt sich die Lähmung viel deutlicher, und zwar besonders bei den hinteren Extremitäten. Die Pupille verengt sich mit dem Eintritte der Nervenaffecte, wird stets enger, je stärker die Krämpfe werden und bleibt auch im Lähmungsstadium verengt; Erweiterung erfolgt erst kurz vor dem Tode; auf Lichtreiz reagirt sie fortwährend, derselbe ruft aber nie andre Reflexe hervor. — Die Excremente werden bei Kaninchen weicher, wasserreicher, jedoch nicht eigentlich diarrhoisch, bisweilen kommen wirkliche Schleimhautfetzen auf der Oberfläche vor; bei Katzen ist der Stuhl schliesslich ganz dünnflüssig, nicht selten von Epithelien, Blut und Schleim begleitet und dadurch in seiner Farbe verändert, bei den heftigsten Affectionen Reisswasser ähnlich, schliesslich ganz geruchlos. — Was die Nierenfunction anlangt, so fand Hemmer, wenn die Thiere im convulsivischen Stadium starben, die Blase leer, bei Eintreten des Todes in der Parese die Blase mit eiweisshaltigem, dagegen blutfreiem Urin ausgedehnt. — Die Zunahme der Pulsfrequenz zeigte sich schon bald nach der Injection, später wurde der Puls unzählbar und klein; mit der Pulsfrequenz erhöhte sich die Temperatur im Anfange der Infection, sank aber schon mehrere Stunden vor dem Tode; die Resp. stets beschleunigt ist oft sehr kurz und frequent (88), später erfolgt sie unregelmässig, stossweise. — Während der heftigen Krämpfe zeigt sich oft Erection und Ejaculation, bei längerer Dauer auch Abortus trächtiger Kaninchen. 3. Die heftigste Infection characterisirt sich durch rasch eintretende convulsivische und tetanische Anfälle mit



Exophthalmos, Mydriasis, unwillkürlichem Abgang von Urin, Fäces und Sperma, tiefer und seltener Resp., Cyanose und Tod.

Die Section lieferte bezüglich der Centralorgane des Nervensystems weder makro- noch mikroskopische Veränderungen; die Gefässe der Hirnhäute zeigten eine stärkere Füllung. Der ganze Tractus zeigt eine intensive catarrhalische Affection der Mucosa mit ihren Folgezuständen, je nach der Dauer der Infection in den verschiedenen Entwicklungsstadien; die Mesenterialdrüsen sind entzündet, die Milz ist in den Stadien der Infection derb, die Kapsel gespannt und dunkler gefärbt, später ist das Parenchym gelockert, die Malpighischen Bläschen vermehrt, die Kapsel gelockert, das Blut ist stets dunkel, dünnflüssig, auch an der Luft längere Zeit flüssig bleibend; die Fäulniss tritt sehr rasch ein und sogar unmittelbar nach dem Tode der Thiere finden sich schon Spuren derselben als Lockerung und Erschlaffung der Gewebe, Infiltration des Bindegewebes mit braunem, schaumigen Serum und Entwicklung von Fäulnissgasen nach subcutaner Injection. In den übrigen Organen keine charakteristischen Alterationen; die Muskeln manchmal bläulichroth, bisweilen feinkörnige Degeneration einzelner Fibrillen, bisweilen Ecchymosen im Endocardium, Pericardium und in der sonst gesunden Herzmusculatur; vermehrte Blutmenge in den Lungen, Ecchymosen im Lungengewebe oder subpleural, aber keine metastatischen Abscesse; Leber stets hyperämisch, dunkel, in den heftigsten Fällen mit kleinen gelblichen Pünktchen durchsetzt; Nieren ebenfalls hyperämisch, bald mehr oder minder stark catarrhalisch afficirt, die Epithelien sich leicht abstossend, hier und da feinkörnig degenerirt; Scheide, Ovarien, Uterus ebenfalls sehr blutreich. Die bei der Leber erwähnten Körperchen erwiesen sich mikroskopisch als lymphoide Körperchen, die mesaraischen Drüsen zeigten bedeutende Zellenproliferationen, ebenso die Peyer'schen Plaques neben epithelfreien, dickgequollenen, fettig degenerirenden Zotten. Das Blut gab mikroskopisch nichts Bemerkenswerthes.

Die Aufgabe, welche Schweninger sich gestellt hatte, war, eine Reihe von Fäulnissproducten eines einfachen Eiweisskörpers, des Blutfibrins, zu studiren, indem dieses bei gewöhnlicher Temperatur mit relativ verschiedenen Mengen destillirten Wassers versetzt und der Fäulniss übergeben, dann die Fäulnissproducte an verschiedenen Tagen zu Versuchen benutzt werden sollten, in welchen bald der Magen (12 Versuche), bald das subcutane Bindegewebe (16 Versuche an Kaninchen, 1 an Meerschweinchen, 3 an Hunden), bald die Venen (7 Vers. an Hunden und 12 an Kaninchen) als Angriffspunkt dienten. Ausserdem stellte er 7 Versuche mit den gasförmigen Fäulnissproducten, theils durch bis zu 27 St. fortgesetzte Annäherung der faulenden Substanzen an die Nasenöffnungen der Thiere, theils durch längeren Aufenthalt (21–24 Tage) der Thiere in eingeschlossenen Räumen in der Nähe grösserer Mengen faulenden Fibrins, welche beweisen, dass solche Emanationen weder Temperaturveränderungen noch überhaupt Erkrankungen hervorrufen.

Als Resultat der Injectionen in den Magen ergaben sich, dass in einzelnen Fällen keine krankhaften Erscheinungen resultiren, während in anderen Erkrankung eintritt, die sich in erhöhter Temperatur, entzündlicher Affection des Dünndarms, allgemeiner Schwäche und Abmagerung ausprägt und zum Tode führen kann, dessen Eintritt bisweilen als Folge der durch den Darmaffection bedingte Inanition ohne febrile Symptome erfolgt; dass das Blut in Folge der Einführung putriden Substanzen in den Magen verändert wird, Neigung, Ecchymosen zu bilden, zeigt und dunkel gefärbt ist, welche Färbung auch der Milz zukommt, ebenso 24 Ccm. eines Ansatzes von 60 Grm. Fibrin und 30 Grm. Wasser (2:1); 40 Ccm. eines Ansatzes im Verhältnisse von 1 Fibrin zu 12 Wasser, 30 Ccm. des Ansatzes von 1 F.:3 W., 8 Ccm. des Ansatzes 1:1,5 W., waren ohne Wirkung; 135 und 60 Ccm. des Ansatzes 1:12, 24 u. 64 Grmm. des Ansatzes 1:1,5 bewirkten Erkrankung, woraus sich ergibt, dass das Eintreten der Erkrankung von der Menge des faulenden Stoffes abhängig ist. Auch hängt die Intensität der Wirkung von der Menge des eingespritzten Stoffes ab, indem nach 135 resp. 60 Ccm. desselben Ansatzes der Tod im ersteren Falle nach 9, im zweiten nach 35 Tagen erfolgte.

Aus den Einspritzungen in das Unterhautbindegewebe geht hervor, dass als örtliche Wirkung Entzündung resultirt, deren Ausgänge verschieden sind; suppurative Entzündung fand sich besonders nach Einspritzung von geringeren Quantitäten (20 Tr. bis 8 Ccm. in 8 Fällen), wobei sich Pseudoerysipiel ausbildete; gangränöse Entzündung, bei welcher in der Regel der Tod sehr rasch erfolgte, trat in einzelnen Fällen schon nach 40—60 Tropfen ein und setzte sich, wo der Ausgang nicht rasch ein lethaler war, auch auf die unterliegenden Weichtheile fort. Sehr häufig tritt allgemeine Infection danach ein, welche sich in rasch eintretender Temperaturerhöhung, Erkrankung des Darmes, der Milz, der Farbe des Blutes und seiner Gerinnung äussert und welche von der Menge der eingespritzten Masse und von der Grösse der Thiere abhängt. Der Tod erfolgte bei den 16 Kaninchenversuchen 1mal in 6 Std., 2mal am 1. und 1mal am 2. Tage, 3mal am 3. und 2mal am 4. Tage, in den übrigen am 6., 12. u. 15. Tage; das Meerschweinchen starb nach 4 Std., die Hunde genasen. Bei Einspritzung grösserer Mengen zeigten die Thiere oft in 15—20 Secunden nach der Einspritzung Schmerz (Schmerzensschrei); die Fresslust verlor sich, dann trat Schwäche, Wanken, Zittern, kurz vor dem Tode Dyspnoe, Convulsionen, Opisthotonos ein. Nur in 3 Fällen fand sich bei der Section keine Darmerkrankung, wo diese bestand, war sie entzündlicher Art und besonders im Ileum, und bei nicht zu heftiger Entzündung am deutlichsten um die Peyer'schen Plaques ausgeprägt, bei starker Entzündung oft durch theilweise Lähmung des Darmes mit Retention des Inhaltes im Dünndarm verbunden. Die Milz war in 6 Fällen erkrankt. Eiweiss fand sich im Urin nie, dagegen war Nierenhyperämie einige Mal vorhanden. Schweininger bemerkt ferner, dass die mit filtrirten Flüssigkeiten ange-

stellten Versuche zeigen, dass die wirksame Ursache in der wässrigen Lösung vorhanden ist. In einem Versuche spritzte Schweninger 9 Ccm. einer filtrirten Flüssigkeit, welche von einem 7 Monate und 16 Tage gestandenen Ansatz von 1 Fibrin:2½ Wasser gestanden hätte, ohne Erfolg und meint, dass hier sich schon die Endproducte der Fäulniss gebildet hätten, denen giftige Eigenschaften nicht zukämen.

Aus der die Injection in die Venen betreffenden Versuchsreihe ergibt sich, dass die Wirkung der Fäulnissproducte zunächst eine fiebererregende (die Temperatur abnorm erhöhende) ist, welche zwar rasch, aber nicht unmittelbar nach der Einspritzung erfolgt und der bisweilen eine Erniedrigung der Temperatur vorausgeht. Der Eintritt des Todes war bei 10 Kaninchen 4mal zwischen 3—5 Std., 1mal am 1. und 2mal am 3. Tage, in den übrigen Fällen nach 7, 1mal am 45. Tage. In den am raschesten verlaufenen Fällen zeigte sich sogleich grosse, stetig zunehmende Schwäche und Appetitverlust, post mortem keine Veränderung der inneren Organe, das Blut dunkler, unvollkommen geronnen. Bei längerer Dauer zeigte sich mehrmals Affection des Darmes und der Milz; stets Abmagerung. Eiweiss-harn war weder hier noch bei den Hunden vorhanden, welche nach der Einspritzung auch heftiges Würgen und Erbrechen bekamen. Weiter ergibt sich, dass die Heftigkeit der Wirkung von der Menge der eingespritzten Masse abhängt, kleinere Thiere heftiger als grosse angegriffen werden und die Verschiedenheit der Fäulnissansätze und der Dauer der Fäulniss auf die Art der Wirkung ohne Einfluss ist. Die Wirkung tritt auch ein, wenn die Ansatzflüssigkeit bereits eingetrocknet ist und der Versuch mit der Lösung der eingetrockneten Substanz angestellt wird. Durch die Einspritzung filtrirter faulender Flüssigkeiten werden keine Ablagerungen (Metastasen) in entfernten Organen bewirkt.

In Bezug auf die Theorie des Fäulnissgiftes divergiren die Anschauungen beider Autoren. Hemmer statuirt ein putrides Gift als Ursache der putriden Infection, welchen er als einen in Umsetzung begriffenen Eiweisskörper betrachtet, fix, in absolutem Alkohol unlöslich, in Wasser löslich und in verschwindend kleinen Mengen toxisch. Dieses Gift widersteht, wie die Giftigkeit des wässrigen Extractes beweist, einer Siedhitze von 100° und wirkt in verschwindend kleinen Mengen, und zwar als Ferment, — als welches es auch, wie Hemmer nachwies, Wasserstoffhyperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerlegt, — wobei es einen Zersetzungsprocess im Blute bewirkt. Schweninger neigt sich dieser, bekanntlich zuerst von Panum vertretenen Annahme eines putriden Giftes nicht zu, weil sich die nämlichen Vorgänge bei der Einwirkung der verschiedensten Fäulnissproducte zeigen, somit ein und derselbe Körper aus verschiedenen chemisch componirten Grundlagen entstehen müsste — eine Einwendung, die, wenn die Angaben französischer Autoren über die quantitativ differente Wirkung verschiedener Fäulnissproducte, vegetabilischer und animalischer z. B.

richtig sind, hinfällig ist, — ferner weil das Venenum putredinis, wie seine Versuche lehren, sich während des ganzen Verlaufes der Fäulniss erhalten müsse, was sich mit den bisherigen Begriffen über Fäulniss nicht vertrage, welche übrigens ja auch möglicherweise unrichtig sein können. Er concedirt somit nicht ein bestimmtes Fäulnissgift, sondern nimmt an, dass verschiedene Producte der Fäulniss aus verschiedenen fäulnissfähigen Substanzen zu verschiedenen Zeiten der Fäulniss die Eigenschaft haben, die putride Infection, und zwar durch Fermentwirkung, zu bedingen.

Wir gedenken hier noch der *Vergiftung durch Fleisch* aus einer Pariser Wursthandlung, über welchen das Journ. de Chim. med. (Juillet. p. 375) Mittheilungen macht. Es erkrankten nach dem Genusse desselben Fleisches mehrere Personen unter choleriformen Erscheinungen, während viele andre ganz gesund blieben; ein Mädchen von 10 Jahren starb. Eine gerichtliche Untersuchung fand Statt; die Experten, die bekannten Herren Tardieu und Roussin, fanden kein mineralisches oder vegetabilisches Gift, aber im Mageninhalt und im Erbrochenen des verstorbenen jungen Mädchens Pilzsporen, auf deren Einwirkung sie den Tod zurückführen. Die Aussagen Roussins sind indessen so unbestimmt, dass man wissenschaftlich damit Nichts machen kann; ob sie viel oder wenig Sporen — man findet solche *stets* in jedem Erbrochenen — gefunden haben, ist nicht einmal bemerkt. *Faul* scheint übrigens das Fleisch *nicht* gewesen zu sein. Es mag sich aber diesem cryptogamischen Befunde der Französischen Autoritäten die Erklärung der

*Rahmeisvergiftung*, welche Prof. Hessling in München (Virch. Arch. XXXV. H. 4. p. 561) gibt, anreihen, insofern sie ebenfalls mit Pilzen etwas zu thun hat. Nach Hessling steht die Milchsäuregährung in Verbindung mit einem Cryptogam, das nicht allein in der Milch, und zwar schon ehe der saure Geschmack sich deutlich zeigt, sondern überall, wo sich Milchsäuregährung bildet, z. B. in der Salzbrühe des Sauerkrauts, in Gerberlohe, in saurem Bier (neben dem Hefepilze), sowie im *Roob Sambuci* reichlich findet, auch in die Butter (Salzbutter unsrer Gegend sowol als süddeutsche Schmelzbutter) übergeht, ferner in der Buttermilch nicht fehlt und sehr reichlich im Sauermilchkäse (fast gar nicht im frischen Süsmilchkäse) vorhanden ist, überall die Bildung von Fettsäuren veranlassend. Es weist nun Hessling auf die dyspeptischen Erscheinungen vieler Leute nach dem Genusse von Kaffee und Rahm hin, während sie ungemischten Kaffee gut vertragen, und meint, dass bei der unter den Erscheinungen des choleraähnlichen Darmcatarrhs verlaufende sog. *Rahmeisvergiftung* (Vanilleeisvergiftung, vgl. Jahresber. für 1863) der Pilz eine Rolle spielt, indem er in einem nicht mehr allzufrischen Crème, in der Eisbüchse bis auf das Minimum seiner Frierfähigkeit herabgedrückt, sich, wenn er in die Temperatur des Magens gebracht wird, auf das Kräftigste sich daselbst entwickeln kann. In ähnlicher Weise erklärt er auch die

**Käsevergiftung.** Was diese angeht, so theilt Oberamtsarzt Dr. Klett in Ludwigsburg (Württ. Corr. Bl. 3) eine Vergiftung von 5 Personen durch den Genuss alten, auffallend weichen, ziegelfarbig aussehenden und eigenthümlich scharf riechenden Käse mit, wo die Erscheinungen den Magen und Darmcanal betrafen (Erbrechen, Koliken, Durchfälle, selbst blutige Diarrhoe) und in 2 Fällen, in denen Fieber vorhanden war, erst nach 10 Tagen beseitigt wurden. Den in einem Falle beobachteten Speichelfluss möchten wir als Folge der gebrauchten Einreibungen von Quecksilbersalbe in den Unterleib angesehen wissen.

### C. Allgemeine toxicologische Studien.

1. *Ueber die Resorption von verschiedenen Applicationsstellen*, von Demarquay (Gaz. des hôp. 129). Auf eine grosse Fläche entblösster Haut gebracht, werden in Wasser lösliche Substanzen rasch aufgesogen (resorbirt) und durch den Speichel (in 4—6—8 Minuten) eliminirt. Von einer Vesicatorwunde wird in Folge der Bildung einer Eiweisschicht viel langsamer resorbirt (Elimination in 9, 10, 15 und 20 Minuten), bei subcutaner Injection in 10—20 Minuten; von einer frischen Wunde aus in 15, 19 Min. bis 1½ Stunden, von einer organisirten in 4, 6, 8, 10 Minuten und selbst noch früher, von Cysten und Abscessen aus in 3—45 Minuten. Bei allen Applicationen ist die Elimination des Jods durch Speichel und Urin meist in 4—5 Tagen vollendet.

2. *Jodwismuth-Jodkalium als Reagens auf Alkaloide*, von Dragendorff (Pharm. Ztschr. f. Russl. Juni. p. 81). Das Nähere über diese Arbeit ist bereits von Prof. Wiggers zur Charakteristik der Alkaloide mitgetheilt.

3. *Zum gerichtlich-chemischen Nachweise concentrirter Säuren*, von A. Buchner (Friedreichs Blätter f. gerichtl. Med. H. 3. p. 389). A. Buchner macht mit Recht, unter Mittheilung mehrerer dies bestätigender Fälle aus eigener Praxis, darauf aufmerksam, dass der Nachweis *concentrirter* Säure in Vergiftungsfällen häufig nicht möglich sei, sei es in Folge antidotarisch gereicher Flüssigkeit, oder dadurch, dass die Leichentheile in Alkohol aufbewahrt wurden. Dass das letztere insbesondere zu vermeiden ist, da der Weingeist das Auffinden der Schwefelsäure und Salpetersäure überhaupt erschwert, wird betont. Obschon dies nicht gerade neu ist, so war es doch gewiss zweckmässig, darauf hinzuweisen, weil grade bei dieser Art der Vergiftung der chemische Nachweis sehr untergeordnete Bedeutung hat, was leider häufig übersehen wird; so wurde *an dem nämlichen Morgen*, wo Ref. Buchner's Arbeit zum ersten Male las, hier in Göttingen ein Mann vom Schwurgerichte von der Ermordung seines Kindes freigesprochen, obschon der pathologisch-anatomische Beweis geliefert

war, eben weil die concentrirte Säure chemisch nicht nachgewiesen war.

4. *Ueber die Abscheidung von Alkaloiden bei forensisch-chemischen Untersuchungen*, von Dragendorff (Pharm. Zeitschr. f. Russl. Juni. p. 77 u. 85. Juli. p. 153). Das Verfahren von v. Us-lar-Erdmann, zur Ausziehung von Alkaloiden Amylalkohol zu verwenden, hat Dragendorff dahin modificirt, dass er diesem Körper *Benzin* substituirt, das nicht so reizend auf die Athmungsorgane wirkt und für einzelne Pflanzenbasen ein besseres Lösungsmittel abgibt. Es muss dasselbe aber möglichst rein, besonders frei von Kohlenwasserstoffen mit höherem Siedepunkte sein, auf einem Uhrglas verdampft keinen festen Rückstand geben und eine bedeutende Menge Asphalt auflösen können. Nur das aus Steinkohlentheer bereitete Benzin, nicht penetrant riechende aus Erdöl ist brauchbar. Eine weitere für die practische gerichtliche Chemie nicht unwichtige Modification des Verfahrens von Us-lar-Erdmann ist die, dass die ersten sauren wässrigen Auszüge zur Reinigung von fremden Stoffen mit Benzin geschüttelt werden, welches aus sauren Lösungen kein Alkaloid aufnimmt; man erhält nach Entfernung des zu diesem Zwecke benutzten Benzins, nach Neutralisation mit Ammoniak und demnächst folgendem Schütteln mit neuem Benzin eine fast oder vollkommen farblose Alkaloidlösung. Wird das mit der wässrigen Flüssigkeit geschüttelte Benzin, was bisweilen der Fall ist, gelatinös, so setzt man das Gemisch eine Zeit lang einer Temperatur von  $+ 50-60^{\circ}$  C. aus und wenn dies nicht hilft, schafft Zusatz einiger Tropfen Alkohol Hülfe.

Dragendorff hat dies Verfahren zuerst auf das Strychnin, später auch auf andere Alkaloide angewendet. Strychnin ist leichter in Benzin löslich, als in Amylalkohol oder Aether (es lösen sich in 100 Th. reinen Benzins resp. Amylalkohols resp. Aethers 0,607 resp. 0,550 resp. 0,080 Th. reinen crystallisirten Strychnins). Zur quantitativen Bestimmung des Strychnins leistete die Methode treffliche Dienste. Dragendorff verglich sie mit einem Verfahren, welches neuerdings von Janssens (Fresenius Ztschr. f. anal. Ch. H. 4. p. 47) als Modification des Stas'schen Verfahrens angegeben ist, um Verunreinigungen abzusetzen, fand aber dieses weniger gut. Eine wässrige Strychninlösung kann durch Benzin so weit erschöpft werden, dass sie ihres bitteren Geschmacks völlig beraubt wird. Brucin, welches vom Benzin leichter aufgenommen wird als Strychnin und durch seine Gegenwart die Löslichkeit des letzteren vermehrt, wird durch Lösung in  $\text{SO}_3$  und Sättigen mit Ammoniak getrennt; Morphinum, dessen gleichzeitige Anwesenheit bekanntlich Otto's Farbenprobe trübt, durch Chloroform, Santonin, das übrigen die Reactionsempfindlichkeit nicht beeinträchtigt, durch verdünnte Schwefelsäure.

Das Verfahren wurde von Dragendorff bei Veratrin, Atropin, Aconitin, Chinin, Cinchonin, Chinidin, Codein, Narcotin, Thebain, Coniin und Nicotin erprobt gefunden. Bei Veratrin (und auch bei Physostigmin) geht aus der sauren Lösung eine Kleinigkeit

über. Für Atropin und namentlich für Cinchonin ist es Bedingung des Gelingens, dass die Extraction des Alkaloides und die Separation der beiden Flüssigkeiten aus der alkalischen Alkaloidlösung bei 50—60° geschieht. (Cinchonin ist in heissem Benzin vollständig löslich, crystallisirt in der Kälte fast völlig aus). Hier und bei Coniin und Nicotin zieht D. den Aether als Alkaloidlösungsmittel vor, weil durch Aetherverdunstung weniger verloren geht.

Nicht abgeschieden werden durch Dragendorff's Methode Caffein und Theobromin, Colchicin, Piperin und Cubebin, Curarin, Narcein und Berberin, endlich Morphin und Solanin. Der Grund liegt für Caffein, Colchicin, Piperin und Cubebin darin, dass sie schon aus saurer Lösung in Benzin übergehen und zwar bei 3—4 maliger Extraction vollständig; Caffein krystallisirt sehr schön aus Benzin. Theobromin ist in Benzin unlöslich, kann aber wie Caffein der stark sauren Lösung durch Amylalkohol entzogen werden.

• Curarin, Narcein und Berberin gehen weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung über; sie können aber nach Verdunsten der wässrigen Lösung durch Alkohol dem Rückstande entzogen werden. Es würde deshalb durch Dragendorff's Methode das Strychnin selbst dann zu erkennen sein, wenn auch Curare als Gegenmittel angewendet wäre.

Morphin und Solanin sind in Benzin fast unlöslich, selbst dann wenn man die saure wässrige Lösung mit Benzin mischt und dann erst Ammoniak zusetzt.

Die Abscheidung des Atropins (Daturins), Hyoscyamins und Aconitins hat Dragendorff in Gemeinschaft mit Dr. Koppe verfolgt (vgl. dessen Dissertation: Die Atropinvergiftung in forensischer Beziehung. Dorpat, 1866). Die Anwendung des v. Uslar-Erdmann'schen Verfahrens fiel qualitativ befriedigend, quantitativ ungenügend aus, indem bei 3 Versuchen nur 40, 74 und 40% wieder erhalten wurden; der Grund für die Verluste ist in der Nothwendigkeit, beim Verdunsten des letzten Amylalkoholauszuges erhöhte Temperatur anzuwenden, gegeben, wobei sich ein Theil des Alkaloides mit den Dämpfen verflüchtigt, ein andrer aber bei dem Siedepunkte des Fuselöls (132°) zersetzt. Das Verfahren, zu welchem nach Versuchen mit Benzin und Aether Dragendorff schliesslich gelangte, ist folgendes:

Die zu untersuchenden Massen werden, wenn nöthig, mit Wasser verdünnt, mit diluirter Schwefelsäure (auf 200 Cc. 10 Cc.) in der Wärme mehrere Stunden hindurch bei etwa 50° C. digerirt, colirt und der ausgedrückte Rückstand nochmals mit schwefelsäurehaltigem Wasser in derselben Weise behandelt. Die vereinigten neutralen Flüssigkeiten werden zur Abscheidung eiweissartiger Stoffe mit dem gleichen Volumen Alkohol zersetzt, das Gemenge filtrirt und vom Filtrate der Alkohol abdestillirt. Sollte das Flüssigkeitsquantum zu gross sein, so kann dasselbe auf ein kleineres Volumen eingedampft werden, nachdem die überschüssige Säure durch Zusatz von Magnesia oder Ammoniak beinahe abgestumpft werden. Dann wird die noch saure Flüssigkeit in der Wärme mit

Amylalkohol geschüttelt, letzterer abgehoben und dasselbe mit frischem Amylalkohol wiederholt, so lange dieser noch gefärbt wird. Die so gereinigte wässrige Flüssigkeit wird darauf mit Magnesia usta oder Ammoniak versetzt, bis von letzterem ein geringer Ueberschuss vorhanden ist, und das Alkaloid durch 2—3mal. Extraction mit Amylalkohol unter Erwärmen in letzteren übergeführt. Die vereinigten Amylalkoholmengen werden durch Schütteln mit destillirtem Wasser gewaschen, so lange dies noch verunreinigt wird. Dann wird durch längere Zeit fortgesetztes Schütteln mit der gleichen Quantität schwefelsäurehaltigen Wassers das Alkaloid in letzteres übergeführt, seine Lösung durch Abhebern entfernt und mit neuem sauren Wasser die Extraction wiederholt. Die vereinigten sauren wässrigen Flüssigkeiten werden dann mit Aether geschüttelt, der Aether abgehoben, und nach der Neutralisation des sauren Wassers mit Ammoniak das Alkaloid in frischen Aether übergeführt. Es muss 3—4 Mal frischer Aether angewendet werden. Die vereinigten Aethermengen werden alsdann 1—2 Mal mit wenig destillirtem Wasser gewaschen, letzteres abgehoben und der Aether verdunstet. Der Rückstand ist stets farblos, meist krystallinisch, enthält bisweilen noch geringe Spuren schwefelsauren Ammoniaks, welches dadurch leicht entfernt wird, dass man das Atropin mit absolutem Alkohol auszieht.

Auf diese Weise gewannen Dragendorff und Koppe von 0,018 Grm. 0,01655 (71 %) wieder. Es gelang mit diesem Verfahren der Nachweis im secernirten Urin, im Magen- und Darm-inhalte, Fäces, Blut und einzelnen parenchymatösen Organen, auch nach 2 1/2 Monaten aus einem in Fäulniss übergegangenen künstlichen Speisebrei. Zur quantitativen Bestimmung kann man das bei möglichster Umgehung der Verlustquellen abgeschiedene Alkaloid trocknen und wägen, oder dasselbe wieder in verdünnter Schwefelsäure lösen und mittelst Meyer'scher Jodkalium-Jodquecksilberlösung titriren. Dieses letztere Verfahren erfordert einige Vorichtsmaassregeln; indem bei stärkerer Verdünnung mehr Reagens nöthig wird, hat sie nur für gleichartige Verdünnungen Werth und darf dasselbe nur langsam zugeträufelt werden.

In gleicher Weise lassen sich *Hyoscyamin*, *Aconitin* und das Alkaloid von *Datura* abscheiden; in Bezug auf letzteres wird bemerkt, dass *Herba Stramonii* doppelt so viel Alkaloid liefere wie *Herba Belladonnae*.

5. Ueber die *Abscheidung, quantitative Bestimmung und Nachweisung der festen und nicht flüchtigen organischen Basen mit Jod-Jodkaliumlösung und späterer Behandlung mit unterschwefligsaurem Natron* von Wagner (Journ. f. prakt. Chemie. CXVII, 510) ist schon von Prof. Wiggers (S. 257 dieses Berichtes) das Nöthige mitgetheilt worden.

6. *Ueber den physiologischen Nachweis der Vergiftung* von Devergie (Ann. d'hyg. Juillet), Tardieu und Roussin (Journ. de Chim. med. Fevr. 84), Emmert (Der Criminalproceß Demme-Trumpy vom gerichts-ärztlichen Standpuncte aus dargestellt. Wien,



Braumüller. 307 S. in 8), C. Hilton Fagge und Thomas Stevenson (Pharm. journ. Febr. 421) und von Fred. Penny und J. Adams (On the detection of Aconite by its physiological action, being notes of experiments made in connection with the trial of Dr. E. W. Pritchard. Glasgow, 1865. 28 p. in 8).

Bekanntlich ist die Prüfung von Giften an Thieren, zum Zwecke des gerichtlichen Nachweises des Strychnins von Marshall Hall zuerst empfohlen, neuerdings von Tardieu und Roussin in Folge ihrer Erfahrungen im Process Couty de la Pommerais, wo sie aus den Leichentheilen der ermordeten Wittwe de Paw das Gift nicht in reinem Zustande erhalten konnten, dagegen ein Extract darstellten, das die Wirkungen eines Herzgiftes (Digitalin) zeigte, unter dem Titel des physiologischen Nachweises zu einem Beweismittel bei Vergiftungen erhoben worden, das sie da als ausreichend erachten, wo der chemische Beweis nicht zu führen ist. Wie irrig ein solches Gleichstellen dieser Art des Nachweises, der stets nur als Unterstützungsmittel des chemischen Nachweises gebraucht werden sollte, ist, hat in einem vortrefflichen Aufsätze Devergie nachgewiesen, welcher auch der Gefahren, die namentlich in ungeübten Händen das Anstellen solcher Experimente hat, hervorhebt. Diese letzteren haben Tardieu und Roussin durch ihr eigenes Beispiel am deutlichsten documentirt, indem sie in einem Falle, wo eine wahrscheinlich am Herzfehler zu Grunde gegangene Frau, die in ihren letzten Lebenstagen grosse Morphiump Dosen erhalten, von ihrem Gatten, einem Arzte, nach Tardieu und Roussin ermordet sein sollte, und zwar wahrscheinlich mit Digitalin, weil die Experten neben dem Morphinum noch eine Substanz im Mageninhalt eruierten, die einem Herzgifte analog wirken sollte. Das treffliche Gutachten Devergie's, der mit Muth und Energie die Syllogismen Tardieu's zurückwies, rettete den Mann vor einer infamirenden, ohne Zweifel ungerechten Anklage. Devergie weist übrigens auch sehr treffend nach, dass es sich um nichts Neues bei dieser Methode handelt, sondern dass der Nachweis durch die Wirkung des Giftes schon lange Zeit von Toxicologie und Gerichtsärzten geübt ist. Fehlerhaft ist aber ganz entschieden das Verfahren von Tardieu und Roussin (a. a. O.), während des Verfahrens zur Reindarstellung einer giftigen Substanz das noch nicht in völlig reinem Zustande erhaltene Product zur Prüfung an Thieren zu verwenden; denn es wird durch eine solche quasi Verschleuderung des Materials die Möglichkeit, dem Gerichte ein als Gift vermöge seiner chemischen Eigenschaften zu constatirendes corpus delicti einzuliefern, das als Beweisstück mehr Gewicht hat als die vielen Irrthumsquellen unterworfenen Beobachtung eines einzigen Arztes hinwegräumt. Noch fehlerhafter und kaum zu begreifen ist es, wenn Emmert (in seinem angeblich vom gerichts-ärztlichen, in Wirklichkeit aber vom Partheistandpunkte aus geschriebenen Buche über den Trümpyprocess) die physiologische Prüfung beim *Strychnin* über die chemische setzt und von ihr noch Auskunft hofft, wo die chemische Untersuchung ohne

Erfolg blieb. Im Verlaufe dieses Processes ergab sich aber ein gegen den Werth der physiologischen Prüfung überhaupt sprechendes Factum; die Experten Aebi und Schwarzenbach constatirten nämlich, dass die aus Leichentheilen überhaupt dargestellten Extracte (nicht allein Amylalkoholauszüge, wie Emmert fälschlich angibt) auf Frösche tödlich wirkten, und zwar unter Erscheinungen, welche einerseits an die Strychninvergiftung, andererseits an Curarevergiftung erinnerten. Sie nehmen die Bildung eines Salzäthers als Ursache an, während Devergie meint, dass möglicher Weise in den Leichentheilen selbst ein Stoff vorhanden sei, der eine solche Wirkung bedinge.

Immerhin aber wird für eine bestimmte Classe von Giften, nämlich für die sog. *Herzgifte*, insofern die Reindarstellung ihrer toxischen Principien nicht in allen Fällen gelingen kann, der Versuch am Thiere als unterstützender Beweis von einigem Werthe sein und deshalb ist die Arbeit von Fagge und Stevenson, die grade die Herzgifte zum Thema wählt, auch für den Gerichtschemiker, dem die Wirkung dieser Stoffe nicht unbekannt bleiben darf, von Bedeutung und glauben wir im Interesse unseres Leserkreises darüber ausgedehnt referiren zu müssen, obschon Vieles darin nicht neu ist. Hilton Fagge und Stevenson heben zunächst, und ganz richtig hervor, dass nicht etwa die Gleichheit der Symptome beim Menschen und bei den zu vergiftenden Versuchsthiere in Betracht komme, sondern dass in gerichtlichen Fällen zu constatairen sei, ob das aus den Leichentheilen erhaltene Extract auf die nämliche Thierspecies in gleicher Weise wie ein bestimmtes Gift (oder richtiger eine bestimmte Giftclasse) wirke. Als Versuchsthiere wurden *Frösche* benutzt, welche grade zur Prüfung der Herzgifte ganz besonders geeignet sind, weil bei diesem Thiere eine Unabhängigkeit der einzelnen Organe von einander besteht, so dass ein längeres Fortleben bei völligem Stillstande des Herzens möglich ist, was bei höheren Thieren nicht angeht. Hilton Fagge und Stevenson bestätigten auch, dass die Leichentheile stets giftige Extracte liefern, dass die Wirkung dieser auf Frösche aber mit derjenigen des Digitalins und anderer Herzgifte keine Aehnlichkeit habe, und heben hervor, dass die Prüfung bei Fröschen in Hinsicht auf *Lobelin*, *Emetin*, *Delphinin* und *Veratrin* wegen der Aehnlichkeit der Symptome mit den durch Extracte der Leichentheile hervorgerufenen ganz unthunlich ist. Strychnintetanus, wie er bei Fröschen vorkommt, haben die Verfasser nicht danach, sondern nur durch Veratrin und Thein eintreten sehen. Ihre auf die Herzgifte bezüglichen Sätze sind folgendermaassen formulirt:

1. Digitalin gehört einer kleinen Classe von Substanzen an, deren Wirkung auf Frösche identisch ist. Da vorzugsweise das Herz von ihnen afficirt wird, können sie Herzgifte genannt werden.
2. Diese Substanzen sind ausser dem Digitalin das Pfeilgift Antjar, *Helleborus viridis* und vielleicht andere Species von *Helleborus* (*Helleborus niger* und *foetidus* nach Marmé, da sie das

... Helleborum enthalten. Ref.), die Tanghinia ... Borneo-Pfeilgift (mit dem Antjar ... und Vao, angeblich südamerikanische ... *maritima*; (ausserdem auch nach Pelikan ... Llué und der Oleander. Ref.), endlich ... Pfeilgift aus Africa. Als von ge- ... Interesse sind nur Digitalis, Helleborus und ... (Oleander) zu betrachten.

... toxische Wirkung aller dieser Stoffe besteht ... Herzthätigkeit unregelmässig machen, worauf ... Zustand der Herzschläge folgt; der Ventrikel ... gezogen und vollständig blass nach dem Herz- ... Muskelthätigkeit des Thieres ist unversehrt und ... wie bei Fröschen, deren Circulation auf andre ... durch Unterbinden des Herzens, gehemmt wurde.

... Stillstande vorhergehende Unregelmässigkeit ist eigen- ... Art; der Rhythmus wenig verändert, die Zahl der ... nicht nothwendig vermindert; bisweilen macht jedoch der ... nur eine Contraction, während die Vorhöfe zwei machen, ... die Schläge des ersteren um die Hälfte vermindert sind; ... besteht die Irregularität darin, dass eine oder mehrere ... des Ventrikels sich fest contrahiren und weiss werden, ... der übrige Theil sich regelmässig ausdehnt, wodurch bei ... Ausdehnung jener Portion ein eigenthümliches Ansehen ...

4. Dieser Effect wird durch keine andre Substanz (Kalisalze? Ref.) hervorgebracht; *Emetin* und Extract von *Delphinium Staphylegria* bedingen ebenfalls Unregelmässigkeit des Herzschlages, aber die Muskelthätigkeit erlischt vor der Herzthätigkeit und der Ventrikel bleibt in der Diastole (Erweiterung), nicht in der Systole (Zusammenziehung) stehen.

5. Endermatisch bedingt Digitalin dieselben Erscheinungen, wenn es in genügender Menge angewandt wird (zu  $\frac{1}{100}$  Gran). (Aben unter  $\frac{1}{100}$  Gran bringen keine Wirkung hervor oder bedingen nur zeitweise mehr oder minder charakteristische Unregelmässigkeit des Herzschlages. Grössere Dosen führen den Herzstillstand rascher herbei, jedoch selten vor 6—7 Minuten.

6. Starke toxische Wirkungen werden bei Fröschen durch endermatische Application (unter die Haut) alkoholischer oder essig-saurer Extracte aus erbrochenen Massen oder aus Mägen von Leichen hervorgebracht. Diese Extracte wirken auf höhere Thiere nicht oder nur wenig giftig.

7. Diese Stoffe stehen in Bezug auf ihre Wirkung auf das Herz in deutlichem Gegensatze zu den Herzgiften. Sie bedingen Lähmung des Muskels und Stillstand in der Diastole, auch erreichten sie gleichzeitig die Function der willkürlichen Reaction.

8. Die Ursache der Giftigkeit dieser Extracte steht nicht fest; sie ist wahrscheinlich nicht immer dieselbe, da nicht alle Extracte

vollkommen gleich wirken. Vielleicht handelt es sich um combinirte Wirkung mehrerer Stoffe. Galle oder Pepsin sind es nicht.

9. Vegetabilische Säuren, in hinreichender Menge injicirt, lassen das Herz rascher stillstehen als eins der bekannten Gifte; der Stillstand erfolgt in Diastole. Die Wirkung der Extracte kann davon nicht abhängen, weil sie darin in zu geringer Quantität vorhanden sind und weil die Wirkung nach zuvoriger Neutralisation sich gleichbleibt.

10. Wird Digitalin zu  $\frac{1}{4}$ — $\frac{3}{4}$  Gran erbrochenen Materien oder aus dem menschlichen Magen genommenen Flüssigkeit zugesetzt, so bedingen die Extracte stets die Wirkungen der Herzgifte.

11. Dies ist daher zu erklären, dass die Herzgifte im Allgemeinen rascher wirken als die giftigen Bestandtheile der Extracte und dass stets nur kleine Mengen der Digitalinextracte in Anwendung kommen.

12. Die Dialyse ist häufig zur Trennung des Digitalins von complexen organischen Materien, die es enthalten, ungeeignet und selten im Stande, die physiologische Prüfung dieses Stoffes zu erleichtern.

13. Wurden Hunde mit Dosen von Digitalin vergiftet, welche eben zur Zerstörung des Lebens hinreichten, so brachten die aus den erbrochenen oder die bei Verhinderung des Erbrechens im Magen post mortem vorfindlichen Massen erhaltenen Extracte bei Fröschen die nicht zu missdeutenden Erscheinungen der Herzgifte zu Wege. —

Endlich müssen wir noch erwähnen, dass der physiologische Nachweis auch in dem bekannten Processe des Dr. Pritchard, der wegen Ermordung seiner Frau und Schwiegermutter mit Antimonialien, wie man weiss, zum Tode verurtheilt wurde, in Frage kam. Hier handelte es sich um die Prüfung einer als Battleys sedative solution bezeichneten Phiole in Pritchard's Besitze, deren Inhalt einen erheblich differenten Geschmack von der gewöhnlichen Battleys Solution (starke Opiumtinctur) anzeigte. Da die chemische Untersuchung derselben resultatlos blieb und der Verdacht vorlag, dass Aconit beigemischt sei, wurden von Penny und Adams Versuche in der Weise angestellt, dass die Wirkung der Pritchard'schen Tinctur, der gewöhnlichen Solution von Battley's und eines Gemenges von Battley's solution und Fleming's Aconitinctur auf Kaninchen geprüft wurde, und ergab sich dabei eine auffallende Uebereinstimmung der Pritchard'schen Solution und des Gemenges; die genauere Battley's Solution wirkte rein narkotisch, die Pritchard'sche bedingte Speichelfluss, Convulsionen etc. Ref. muss auch hier bemerken, dass durch ein solches Verfahren nicht Aconitin als solches, sondern nur eine nach Art desselben wirkende Beimengung ermittelt wird, da noch andre Substanzen dem Aconit ähnlich wirken.

Auf den physiologischen Nachweis des Curare nach Liouville und Voisin haben wir bereits im Abschnitte über die Loganiaceen hingewiesen.

7. *Transfusion bei Vergiftungen*, von A. Eulenberg und L. Landois (Die Transfusion des Blutes. Nach eigenen Experimentaluntersuchungen und mit Rücksicht auf die operative Praxis bearbeitet. Berlin, Hirschwald. 1866). E. u. L. versuchten die Transfusion mit gleichzeitiger Depletion bei Vergiftungen mit Kohlensäure, Kohlenoxyd, Chloroform und Aether, Morphinum und Opium, sowie mit Strychnin und gelangten bei allen diesen Intoxicationen zu sehr günstigen Resultaten. In Bezug auf die Asphyxie fanden sie, dass die Wiederbelebung durch Einspritzung arterialisirten Blutes nach reichlichem Aderlasse noch in allen Fällen gelang, in denen künstliche Respiration nicht mehr belebend zu wirken vermochte. Die Verf. empfehlen deshalb bei allen schweren Fällen von Asphyxie Injectionen sauerstoffhaltigen Blutes in Verbindung mit Respiratio artificialis und dringen auf möglichst frühzeitige Transfusion, da von Secunde zu Secunde die vitalen Centren ohne Sauerstoff in stets grössere Reizlosigkeit verfallen. (Nach ihren Versuchen glauben die Verf., dass die Asphyxie sowohl durch Retention von Kohlensäure als durch Mangel an Sauerstoff bedingt werde. Hinsichtlich der Vergiftung durch Kohlenoxydgas haben die Verfasser durch Versuche an Kaninchen die Wirksamkeit der Transfusion nach zuvoriger Depletion erwiesen. Sie legen besonderes Gewicht darauf, dass man sich nicht mit einer einmaligen Transfusion begnügen dürfe, sondern dass die Substitution des kranken Blutes durch normales eine möglichst umfassende sein muss. (Die Transfusion, bekanntlich von Kühne schon 1864 bei Kohlenoxydvergiftung empfohlen, ist bereits bei Menschen mehrfach mit Erfolg ausgeführt worden; vergl. Kohlenoxyd. Ref.). Bei der Aether- und Chloroformnarkose vermögen Transfusion sauerstoffreichen Blutes und Depletion die dem Erlöschen nahen Respirationsbewegungen in kürzester Frist neu zu beleben und die völlige Anästhesie in wenigen Minuten verschwinden zu machen. Die Empfehlung der Transfusion neben andern Wiederbelebungsmitteln bei drohender Asphyxie im Verlaufe der Chloroformnarkose soll nach Verfasser in den erfolglosen Versuchen das Leben eines über eine Viertelstunde bei fortwährend äusserst beschränktem Zutritt der atmosphärischen Luft bis zum vollständigen Cessiren der Respirationsbewegungen keinen Widerspruch finden, da ja bei Menschen bis zu einem solchen Grade nicht chloroformirt wird. Bei sehr acuten Morphin- und Opiumvergiftungen, die sie durch Einspritzen in die Venen herbeiführten, brachte bei nicht zu hochgegriffener Dosis die Substitution entschiedene Heilung. Endlich vermochten die Verf. durch die Transfusion einen mit lethaler Strychnindose vergifteten Hund 1 Stunde am Leben zu erhalten und die entstehenden Krämpfe bedeutend zu mildern. — In Bezug auf die praktische Ausführung der Transfusion geben die Verf. einzelne wohl zu beherzigende Winke. Defibrinirtes Blut verdient unbedingt den Vorzug vor dem nicht defibrinirten, weil letzteres leicht zu Embolie führen kann. Der Stiefel der Transfusionsspritze soll unter allen Umständen von Glas sein, um sich

von den Nichtvorhandensein von Luftblasen zu überzeugen, deren Eintritt in das Blut entschiedene Gefahren bedingen kann. Dass auch gegen Leuchtgas- und Schwefelwasserstoffgasvergiftung die depletorische Transfusion brauchbar sei, wird von E. und L. noch hervorgehoben, gegen chronische Vergiftungen halten sie dieselbe wohl mit Recht für nicht indicirt. (In Bezug auf die Anwendung der Transfusion bei Chloroform-Asphyxie glaubt Ref. hervorheben zu müssen, dass auch Friedberg — vergl. dessen Monographie der Kohlendunstvergiftung p. 34 — schon im Jahre 1863 Experimente an Hunden und Kaninchen gemacht hat, wobei ihm die Lebensrettung nur an einem Hunde gelang, während dieselbe bei 2 Kaninchen und 5 Hunden erfolglos blieb).

---

# 1. Namen-Register.

- A**chscharumow 446.  
 Adams 470.  
 Adamson 434.  
 Aebi 471.  
 Alexander 394.  
 Andberg 156.  
 Anderson 80.  
 Annal 407.  
 Archer 33.  
 Artus 325.  
 Assmuss 380.  
 Atkin 393.  
 Attfield 316.  
 Wabington 436.  
 Badstübner 409.  
 Bamberger 396.  
 Barclay 415.  
 Barry 376.  
 Bartscher 420.  
 Barth 374.  
 Baschin 375.  
 Batka 139.  
 Baubigny 336.  
 Baudrimont 175.  
 Bauer 330. 448.  
 Bayer 300.  
 Béchamp 249.  
 Beck 362.  
 Bell 194.  
 Bentley 32. 147.  
 v. Berduis v. Berlekom 75.  
 Berger 407.  
 Bergmann 377.  
 Bert 450.  
 Beullard 444.  
 Beyer 5.  
 Bidie 67.  
 Bigelow 342. 426.  
 Bjorklund 299.  
 Blandet 407.  
 Blum 179.  
 Board 421.  
 Boboeuf 432.  
 Bolley 12.  
 Bonito del Rio 370.  
 Bonnewyn 357.  
 Böttcher 431.  
 Böttger 325.  
 Bouchardat 79.  
 Boudier 428.  
 Bouttereau 339.  
 Bowerbank 147.  
 Brady 109.  
 Braun 291. 376.  
 Brauns 244.  
 Bretonneau 381.  
 Bricheteau 433.  
 Brimmeyer 379.  
 Brinkmeier 370.  
 Bringhurst 365.  
 Brown 435.  
 Browne 374.  
 Brücke 212.  
 Brunner 376.  
 Buchner 466.  
 Bucholz 218.  
 Buckingham 428.  
 Bulk 305.  
 Buquet 405.  
 Van der Burg 91. 92. 272.  
 Burg 406.  
 Burin-Buisson 377.  
 Busse 11.  
 Butler 429.  
**C**al 162.  
 Cameron 289.  
 Caminiti 288.  
 Carius 285.  
 Casselmann 178. 244. 387.  
 Chevallier 426. 447.  
 Chevers 439.  
 Chevrier 315.  
 Chopmann 331.  
 Clemens, Th. 407. 435.  
 Cloetta 438.  
 Cloez 297. 417.  
 Commaille 12.  
 Corfe 422.  
 Courtener 444.  
 Crookes 333.  
 da Cuento 450.  
 Cunze 401.  
 Cyon 411.  
**D**aenen 348.  
 Dahlerup 430.  
 Danielli 435.  
 Davies 209.  
 Davis 219.  
 Dawson 288.  
 Deane 109.  
 Debeaux 162.  
 Debes 124.  
 Dehn 135.  
 Delondre 79.  
 Desaga 382.  
 Devergie 470.  
 Deville 197.  
 Dieterich 161.  
 Dietze 375.  
 Dittrich 80.  
 Ditzenbacher 170.  
 Dragendorff 73. 74. 148.  
 167. 253. 258. 261. 329.  
 342. 400. 435. 451. 466.  
 Drasche 432.  
 Duplessix Parseau 374.  
 Dybkowsky 397.  
**E**aston 446.  
 Ebert 68. 346.  
 Ellis 421.  
 Emmering 375.  
 Emmert 469.  
 Erdmann 17.  
 Erhard 255.  
 Erlennmeyer 320. 335. 433.  
 Eulenberg 409. 413.  
 Eulenburg, A. 474.  
**F**agge 437. 470.  
 Falco 161.  
 Farre 45.  
 Feld 430.  
 Feldmann 159. 349.  
 Fero 46.  
 Fiermann 384.  
 Finger 189.  
 Fischer 93. 368. 448.  
 Fleck 201.  
 Flies 416.  
 Flückiger 63. 82. 310.  
 Fox 147.

- Fraas 364.  
 Francqui 290.  
 Fraigniaud 438.  
 Frederking 205. 210. 216.  
     222. 293. 358.  
 Frese 371.  
 Friedberg 413.  
 Frisch 246.  
 Fritz 375.  
 Fritzsche 346.  
 Fröhde 261.  
 Fröndhoff 369.  
 Gaillard 373.  
 Gallard 416.  
 Garraud 411.  
 Gauhe 14.  
 Gerlach 205. 222.  
 Gille 426.  
 Gobley 349.  
 v. Gorup-Besanez 343.  
 Grabowsky 339. 340.  
 Graeger 384.  
 Grimault 366. 373.  
 Groves 98. 298. 307.  
 Guibourt 39. 67. 162.  
 Guipon 402.  
 Guttmann 374. 407. 423.  
     445.  
 Hager 59. 179. 183. 188.  
     194. 199. 213. 215. 223.  
     327. 329. 350. 352. 365.  
     366. 367.  
 Hallier 20. 322.  
 Hallwachs 14.  
 Haselden 262.  
 Hassal 289.  
 Heekenlauer 186.  
 Heinsius 376.  
 Heinzel 450.  
 Hemmer 458.  
 Henderson 432.  
 Henkel 59. 161.  
 Henry 374.  
 Herapath 177. 397. 439.  
 Hermann 400.  
 Hess 372.  
 Hesse 25. 113. 115. 161.  
 Hessling 467.  
 Heugel 292.  
 Hirschberg 377.  
 Hirzel 69. 299.  
 Hlasiwetz 39. 94. 95. 118.  
     138. 156. 339. 340.  
 Hochstetter 376.  
 Hörschelmann 454.  
 Hoff 376.  
 Hofmann 196.  
 Hofmeister 89.  
 Hoisch 374.  
 Housell 405.  
 Hoppe-Seyler 388. 389.  
 Hosäus 5.  
 Howard 79. 82.  
 Hoyer 382.  
 Hückstätt 376.  
 Huidier 405.  
 Hülsberg 376.  
 Hüter 419.  
 Husemann, A. 454.  
 Husemann, Th. 72. 392.  
     411.  
 Jackson 42. 163.  
 Jacobi 375.  
 Jacobsen 260.  
 Jaeger 191.  
 Jandausch 186. 205.  
 Jassoy 215.  
 Jeannél 193.  
 Jessler 71. 353. 361.  
 Ihlo 367.  
 Innhäuser 371.  
 Inosentzkoff 383.  
 Karolyi 414.  
 Kemper 268.  
 Kessler 394.  
 Kirchhoffer 373.  
 Klett 466.  
 Kletzinsky 256. 270. 271.  
     282.  
 Knaff 187.  
 Koch 371.  
 Kohlmann 347.  
 Kolb 171.  
 Koller 381.  
 Köller 373.  
 Koppe 435.  
 Körner 333.  
 Kraut 201.  
 Kruijsse 263.  
 Krüsi Altheer 371.  
 Kubel 42.  
 Kubly 55. 120. 148. 158.  
 Kubora 435.  
 Lacroix 371.  
 Ladé 310.  
 Laibendinger 255.  
 Landois 474.  
 Laschkewich 448.  
 Lavedan 373.  
 Lea 181.  
 Leared 411.  
 Van Leent 164. 440.  
 Legg 434.  
 Lehmann 283. 444.  
 Lemchen 431.  
 Lemkes 283.  
 Lermer 384.  
 Lesimple 334.  
 Letellier 428.  
 Leven 448.  
 Levisseur 383.  
 Lex 409.  
 Lieber 373.  
 Liebig 354.  
 Liès-Bodart 321.  
 Lieven 387.  
 Lind 356. 359.  
 Lindt 310.  
 Lion 394.  
 Liouville 440.  
 Lippmann 332.  
 Lisle 407.  
 List 295.  
 Lorin 243.  
 Lossen 220. 264.  
 Löwe 17. 200. 224. 250.  
 De Luca 162.  
 Ludlow 421. 447.  
 Ludwig 268. 334.  
 Lunge 191.  
 Mack 373.  
 Maillard 377.  
 Maisch 136.  
 Maisonneuve 404.  
 Maldore 404.  
 Malin 97.  
 Mandelejeff 322.  
 Mankiewicz 291.  
 Marcq 392.  
 Markham 81.  
 Marmé 394.  
 Marmisse 404.  
 Martin 155. 429. 434.  
 Massola 401.  
 Maury 256.  
 Mayer 68. 185. 251.  
 Mecklenburg 392.  
 Mee 134.  
 Mehu 70.  
 Menet 371.  
 Menier 199.  
 Menière 352. 357.  
 Merz 182.  
 Miller 62. 826.  
 Mills 242. 293.  
 Mirus 197. 375.  
 Mizersky 376.  
 Moens 73.  
 Morawitz 375.  
 Morgan 435.  
 Muck 207.  
 Mulder 11. 168. 316. 319.  
 Müller 359. 372. 375. 423.  
 Münch 97. 189. 295.  
 Nadler 181.  
 Nägeli 89.  
 Naunyn 322.



- Ness 375.  
 Neubauer 329.  
 Neuhoﬀ 286.  
 Nicklès 241. 290. 307.  
 Niedner 457.  
 Nobel 294.  
 Noweli 415.  
 Nylunder 178.  
 Oberläuter 372.  
 Oehren 12.  
 Olislaeger 358.  
 Oppolzer 436.  
 Opwyrd 367.  
 Otto 283. 434.  
 Overbeck 300.  
 Page 415.  
 Pagliano 385.  
 Panas 432.  
 Parisel 333. 425.  
 Patruban 400.  
 Pauckert 60.  
 Paul, Const. 393.  
 Pavel 374.  
 Pavesi 206. 212.  
 Payen 223. 320.  
 Pécholier 437.  
 Peckolt 80. 155. 162. 165.  
 166.  
 Pellarin 407.  
 Pehlkan 437.  
 Pennes 425.  
 Penny 470.  
 Perret 248.  
 Persoz 243.  
 Petermann 108.  
 Pétrequin 421.  
 Petrikowsky 376.  
 Pettenkofer 176. 188.  
 Phipson 403.  
 Phöbus 92.  
 Phypson 325.  
 Pölex 415.  
 Popham 445.  
 Préterre 400.  
 Preuss 104.  
 Pribam 15. 368.  
 Procter 44. 324.  
 Purgleiter 375.  
 Puscher 339.  
 Pusckarow 387.  
 Quesneville 370.  
 Radecki 451.  
 Rammelsberg 180.  
 Rau 154.  
 Redwood 341.  
 Regnauld 366.  
 Reichel 373.  
 Reinhardt 376.  
 Reinsch 164. 171.  
 Rembold 37.  
 Reuling 185.  
 Rheinboldt 354.  
 Riban 159. 447.  
 Ricker 314.  
 Rieckher 363.  
 Riedel 431.  
 Rochleder 12.  
 Rose, Edm. 390.  
 Rossignol 435.  
 Rossum 332.  
 Roussin 439. 465. 469.  
 Royer 373.  
 Rüdorff 175.  
 Sabarth 420.  
 Saikowsky 404.  
 Saintpierre 437.  
 Salmeron 404.  
 Sampson 372.  
 Sander 430.  
 Schacht 106. 114.  
 Schdannow 387.  
 Scheibler 256.  
 Scheidemann 414.  
 Schenk 423.  
 Schiffert 75.  
 Schlemüller 374.  
 Schlumberger 39.  
 Schmid 174.  
 Schott 371.  
 Schrader 410.  
 Schroﬀ 33. 100. 440.  
 Schultze 444.  
 Schür 386.  
 Schützenberger 75. 287.  
 Schulinus 417.  
 Schwartz 358.  
 Schwarzenbach 471.  
 Schweninger 458.  
 Scoresby-Jackson 435.  
 Sestini 285.  
 Sheppard 360.  
 Sichel 380.  
 Siewert 221.  
 Simmonds 38.  
 Simpson 419.  
 Sinimberghi 315.  
 Siret 386.  
 Siry 404.  
 Smith, John 408.  
 Smith, Th. u. H. 376. 407.  
 Soubeiran 156. 162. 311.  
 Spence 438.  
 Spirgatis 66.  
 Städeler 328.  
 Stearns 341.  
 Steinb 166.  
 Steinbömer 447.  
 Stevenson 437. 470.  
 Sticht 216. 220.  
 Stinde 243. 294.  
 Stöhr 429.  
 Stoj 373.  
 Stolba 170.  
 Suersen 378.  
 Sutton 210.  
 Tanzer 373.  
 Tardieu 439. 465. 469.  
 Tavera 417.  
 Taylor 68.  
 Tennent 59.  
 Terreil 178.  
 Thenius 379.  
 Thielmann 383.  
 Thiercelin 440.  
 Thiere 316.  
 Thompson 422.  
 Tichborne 274.  
 Tilbury Fox 147.  
 Tilden 267.  
 Tommaso Cornelio 210.  
 Traberth 371.  
 Trotz 374.  
 Trouseau 401.  
 de la Tour du Pin 436.  
 Ubaldini 162.  
 Ullmer 455.  
 Ullersperger 118.  
 Vée 360. 448.  
 Velpeau 421.  
 Vogel 6. 185. 259.  
 Vogl 6. 11. 28. 118. 125.  
 Vohl, R. 409.  
 Voisin 392. 440.  
 De Vrij 31. 44. 78. 79.  
 80. 82. 90. 94. 132.  
 166. 275.  
 Van de Vijvere 290.  
 Waeber 313.  
 Wagner 17. 257. 469.  
 Wald 374.  
 Walkowsky 369.  
 Waller 439.  
 Waring 67. 342. 432.  
 Watts 203.  
 Weber 184.  
 Weiske 205.  
 Weltzien 221.  
 Welwitsch 138.  
 Werber 427.  
 Werner 430.  
 Whalley 425. 447.  
 White 43. 373.  
 Whitney 191.  
 Wicke 100.  
 Wilkinson 374.  
 Will 135.  
 Winckler 80. 183.

- Wittstein 159. 178. 188. Wundram 376. Zalesky 455.  
 195. 208. 241. 263. 294. Wyss 310. Zeise 58. 337.  
 321. 335. 376. 377. Young 324. 326. Ziegler, G. 397.  
 Woodman 419.

## 2. Sach - Register.

- Abietin 42.  
 Abietineen 42.  
 Acetine 372.  
 Acetyl-Campher 336.  
 Acidum arsenicosum 178.  
   » benzoicum 244.  
   » boricum 39. 181.  
   » carbonicum 183.  
   » chromicum 180.  
   » citricum 248.  
   » formicicum 243.  
   » hydrocyanicum 185.  
   » hydrojodicum 177. 181.  
   » lacticum 249.  
   » nitricum 171.  
   » phosphoricum 176.  
   » tartaricum 246.  
   » uricum 250.  
 Acipenser Huso etc. 56. 454.  
 Aconitinum 98.  
 Aconitum ferox 100.  
 Aconitum heterophyllum 100.  
   » Napellus 98. 446.  
 Acrolein 335.  
 Aether sulphuricus 322. 421.  
 Aethyl-Alkohol 321. 417.  
 Aethyl-Campher 336.  
 Aethyl-Glycol 320.  
 Agaricus 428.  
 Alcaloide, Nachweis der 467.  
 Alcanna tinctoria 69.  
 Alecannin 69.  
 Aleurites laccifera 132.  
 Alizarin 75. 176.  
 Alkohol 417.  
 Alkohole 285.  
   » dreiatomige 287.  
   » einatomige 320.  
   » sechsatomige 285.  
   » vieratomige 286.  
   » zweiatomige 320.  
 Alkohol absolutus 322.  
 Alkoholvergiftung 419.  
 Alloxanum 283.  
 Allyl-Alkohol 334.  
 Allyljodür 334.  
 Allyloxyd 334.  
 Aloe 37.  
 Aloisinsäure 38.  
 Aloisol 37.  
 Alsophila lurida 28.  
 Alumen crudum 201.  
   » ustum 203.  
 Aluminium 200.  
 Amanita 428.  
 Amanitin 428.  
 Ameisen 159.  
 Ameisensäure 243.  
 Ameisensäure-Aether 243.  
 Ammonium 194. 251.  
   » aceticum 194.  
   » carbonicum 194.  
 Amphibien 455.  
 Amyl-Alkohol 330.  
 Amylen 330.  
 Amyrideae 138.  
 Angraecum fragrans 163.  
 Andalusische Giftspinne 449.  
 Anilin 253. 259.  
 Anilinblau 259.  
 Anilinblauschwefelsäure 260.  
 Anilinfarben 425.  
 Anilinroth 339.  
 Anisöl 339.  
 Anodyn 372.  
 Antagonismus von Belladonna und  
   Opium 438.  
 Anthemis nobilis 59.  
 Anthosenz 372.  
 Antiaris toxicaria 164.  
 Antimon 178.  
 Antimonoxyd 178.  
 Antimonwasserstoff 167.  
 Apocyneen 72. 437.  
 Apparate 167.  
 Aqua Amygdalarum amararum con-  
   centrata 185.  
   » Aurantii florum 349.  
   » Laurocerasi 186.  
   » stomachica senatrix 383.  
   » vitae cujavica 382.  
   » roborans brunsvicensis 383.  
 Aquae medicatae 348.  
 Arachis hypogaea 448.  
 Arachniden 449.  
 Argentum 238. 402.  
   » nitricum 239. 402.  
   » crystallisatum 240.

- Argentum purum 238.  
 Argilla acetica 204.  
     » pura 200.  
     » sulphurica 201.  
 Arsenicum 178. 401.  
 Arsenige Säure 178. 400.  
 Arsenikwasserstoff 167. 400.  
 Arzneimittel, mexicanische 162.  
 Asa foetida 95.  
 Asclepiadeen 71.  
 Asclepias Contrajerva 67.  
 Asphodeleen 33.  
 Atropasäure 264.  
 Atropin 263. 435.  
 Auflöslichkeit von Salzen 168.  
 Augenheilmittel 373.  
 Augenwasser 373.  
 Aurantien 132.  
 Aurantiin 138.  
 Aurum metallicum 241.  
 Aurum oxydatum 241.  
 Avornin 121. 122.  
 Avorminsäure 124.  
 Avornus 121.  
 Balsamiferae 44.  
 Balsamodendron Ehrenbergianum 138.  
 Balsamum vetoninianum 369.  
 Bandwurmmittel 373.  
 Barium 195. 411.  
 Barterzeugungs-Pomade 373.  
 Barytsalze 195.  
 Belladonnaliniment 435.  
 Belladonnapflaster 435.  
 Benzensäure 286.  
 Benzinum 342. 467.  
 Benzoessäure 244.  
 Benzolene 343.  
 Benzyl-Alkohol 332.  
 Berberinum 282.  
 Bergapten 133.  
 Bettässer, Mittel dafür 373.  
 Bibergeil 156.  
 Bienenwachs 320.  
 Bilirubin 328.  
 Birnen, unreife 448.  
 Birn-Concretionen 18.  
 Bismuthum 231.  
     » aceticum 235.  
     » carbonicum 234.  
     » subnitricum 232.  
 Bittermandelöl 339. 422.  
 Bittermandelwasser 185.  
 Blaticidium 373.  
 Blausäure 422.  
 Blei 222. 405.  
 Bleiessig 227. 406.  
 Bleizucker 224.  
 Bleiweiss 224.  
 Blumenkohl 164.  
 Blutfarbstoff 389.  
 Borax 191.  
 Boronatrocalcit 193.  
 Borragineen 69.  
 Borsäure 39. 181.  
 Borsäure, schwefelsäure 182.  
 Borsäurehydrate 182.  
 Borum 181.  
 Boundou-Gift 437.  
 Brassica oleracea botrytis 164.  
 Brenzcatechin 334.  
 Brenzcatechusäure 39. 96. 334.  
 Brenzmorinsäure 334.  
 Bromkalium 392.  
 Brustbalsame 373.  
 Brustpflaster 371.  
 Brustsymp von Mayer 371.  
 Bulbocapnos cavus 101.  
 Buthus 450.  
 Buttersäure 305.  
 Buttersäure-Gährung 249.  
 Butylwasserstoff 343.  
 Cäsalpinkeen 138.  
 Calabarbohnenpflanze 155. 448.  
 Calcaria phosphorica 195.  
 Calcium 195.  
 Calciumoxysulfuret 196.  
 Calluna vulgaris 12.  
 Calmüser 414.  
 Calomel 404.  
 Campher 336. 431.  
 Camphyl-Alkohol 336.  
 Cannabis 431.  
 Canthariden 158.  
 Cantharidenpflaster 352.  
 Cantharidin 451.  
 Capronyljodür 286.  
 Capryl-Alkohol 331.  
 Cap-Safran 33.  
 Capsicum indicum 68.  
 Carbonsäure 333. 425.  
 Carbo-Usninsäure 25.  
 Carpotroche brasiliensis 165.  
 Carpotrochin 165.  
 Carviolin 164.  
 Cassuvieen 136.  
 Castanea vesca 161.  
 Castor Fiber 156.  
 Catarrhbröckchen 375.  
 Cathartinsäure 148.  
 Catharthogeninsäure 151.  
 Cathartomannit 149. 152.  
 Canterium in bacillis 381.  
 Cera apiaria 329.  
 Cerotyl-Alkohol 320.  
 Cetaceen 440.  
 Chartae medicatae 350.  
 Chartae medicamentosae gradatae 350.  
 Chimogene 343.

- Chinabasse, neue 90.  
 Chinabasen 82. 91. 272.  
 Chinabäume 79.  
 China de Cuenca 93.  
 China de Pitaya 94.  
 China-Eisensyrup 373.  
 Chinarinden 82. 92.  
 Chinasäure 12.  
 Chinesische Heilmittel 162.  
 Chinidin 273. 275.  
 Chinin 273.  
 Chininum bromatum 444.  
 Chininum chloricum 274.  
 Chinoidinum 275.  
 Chinon 95.  
 Chinovassäure 78. 282.  
 Chloretum ferrosus 205.  
 Chloretum hydrogyrosus 237.  
 Chlorkohlenstoff 419.  
 Chlorodyne 374.  
 Chloroformum 327. 419.  
 Chlorogenin 161.  
 Chlorzink 405.  
 Cholera-Tropfen von Levisieur 383.  
 Chromium 180. 410.  
 Chromsäure 180.  
 Chrysogen 347.  
 Chrysophansäure 55. 121. 148.  
 Chrysoresin 148.  
 Cibotium etc. 28. 29.  
 Cinchona 78.  
 Cinchoneen 78.  
 Cinchonin 273.  
 Cinnamomum zeylanicum 58.  
 Citronen 134.  
 Citronensaft als Antidot 433.  
 Citronensäure 248.  
 Citrus Aurantium 132.  
 > Bigaradia 134.  
 > decumana 134.  
 > medica 134.  
 Cocablätter 118.  
 Cocapillen 372.  
 Colchicum 429.  
 Coleoptera 158.  
 Collodium morphinatum 288.  
 Concretionen in Birnen 18.  
 Coniferen 42. 430.  
 Coniferin 42.  
 Coniin 252. 446.  
 Conium maculatum 446.  
 Convolvulaceen 66.  
 Convolvulus etc. 66.  
 Copal 138.  
 Coriariace 447.  
 Coriaria myrtifolia 160. 447.  
 Coriamyrtin 159. 447.  
 Cortex Avorni 121.  
 Corydalin 101.  
 Cosmeticum 374.  
 Crocus sativus 32.  
 Crotonsamen 432.  
 Crotonsäure 305.  
 Cteniza 449.  
 Cuprum 220. 406.  
 Cuprum sulphuricum 222. 406.  
 Curare 74. 441.  
 Curcas 433.  
 Curcuma longa 39.  
 Cyanetum ferroso-ferricum solubile 212.  
 Cyankalium 187.  
 Cyanverbindungen 421.  
 Cynanchum monspeliacum 71.  
 Dajaksch 441.  
 Dampf-Leberthran 319.  
 Datura 435.  
 Desinfectionsmittel 386.  
 Dextrin 9. 10.  
 Diamantkitt 374.  
 Dipsacus 444.  
 Doek's Heilmittel 367.  
 Dorema ammoniacum 97.  
 Drupose 19. 87.  
 Eisen 205. 407.  
 Eisenchlorür 205.  
 Eisenfeile 205.  
 Eisenoxydhydrat 407.  
 Eisensaccharat-Capsules 214.  
 Eisensalze 408.  
 Elaidinsäure 304.  
 Elainsäure 300.  
 Elixir of Celery 374.  
 Emplastra 352.  
 Emplastrum cantharidum 352.  
 Emplastrum Lithargyri simplex 230.  
 Encre pour les Dames 370.  
 Epilepsie, Mittel dagegen 369. 374.  
 Erica vulgaris 12.  
 Erythraea Centaurium 70.  
 Erythrin 27.  
 Erythrocentaurin 70.  
 Erythroxylen 118.  
 Erythroxylen Coca 118.  
 Eserin 448.  
 Eucalyptus globulus 118.  
 Eugenia australis 162.  
 Eugensäure 340.  
 Euphorbiaceen 125. 432.  
 Extracta 353.  
 > adstringentia 355.  
 > narcotica 354.  
 > saccharata 355.  
 Extractum Bistortae 355.  
 > Carnis 354.  
 > Catechu 355.  
 > Monesiae 356.  
 > Ratanhae 356.

- Extractum Tormentillae 356.  
 Extract-Radix 371.  
 Fahamblätter 163.  
 Fahamthee 163.  
 Farine mexicaine 369.  
 Farrn 28.  
 Fäulnisgift 455.  
 Faulbaumrinde 120.  
 Fer-Collas, réduit par l'Electricité 215.  
 Ferro-Ammonium citricum 210.  
 Ferro-Chininum tartaricum 210.  
 Ferrum aceticum 209.  
 Ferrum arsenicum oxydulatum 208.  
   > limatum 205.  
   > oxydatum hydraticum 209.  
   407.  
   > sulphuricum 205. 409.  
   > valerianicum 210.  
 Ferulasäure 95.  
 Ferula Scowitziana 97.  
 Fette 294.  
 Feytona 372.  
 Filices 28.  
 Fische, giftige 454.  
 Flammen, bengalische 379.  
 Flechten 25.  
 Fleisch, verdorbenes 465.  
 Folia Sennae 145.  
 Folia Sennae porturegalis 147.  
 Formica rufa 159.  
 Frangulasäure 121.  
 Frangulin 121.  
 Früchte 6. 7.  
 Fruchtsyrup 361.  
 Fruchtzucker 9.  
 Fuchsin 339. 435.  
 Fumariaceen 101.  
 Fumaria officinalis 104.  
 Fumarin 104.  
 Fungi 420.  
 Gährung 322.  
 Galium Mollugo 12.  
 Gallen-Mixtur 374.  
 Galmei 219.  
 Garcinia Morella 118.  
 Garcinieen 118.  
 Gaseol 377.  
 Gasolene 343.  
 Geheimmittel 366.  
 Gehör-Instrument 376.  
 Gentianeen 70.  
 Gerbsäure 14. 381.  
 Gerstenmalzkeime 384.  
 Gesundheitsmittel 374.  
 Gewerbstätte, technische, Polizeiliche  
   Revision derselben 377.  
 Gichtpflaster von Blau 368.  
 Gichtspiritus von Blau 368.  
 Gichtwein 372.  
 Giftspinne von Andalusien 449.  
 Glonoinum 294.  
 Gluten saccharinatum 380.  
 Glycerin 294.  
 Glycerin-Eisenliqueur 375.  
 Glycerin-Seifenpulver 372. 376.  
 Glycodruse 18. 87.  
 Glycolsäure 320.  
 Glyconine 380.  
 Gold 241.  
 Gold-Firniss 378.  
 Goldoxyd 241.  
 Goldschwefel 179.  
 Gossypium 288.  
 Gossypium fulminans 288.  
 Gramineen 31.  
 Graphit 183.  
 Grasbaum 38.  
 Grauspiesglanzertz 179.  
 Grönhart 166.  
 Grönhartin 166.  
 Guibourtia copallifera 138.  
 Gummigutt 118.  
 Gutta Gambir 78.  
 Gutta Percha 62.  
 Hallogenin 384.  
 Hämorrhoiden-Tod 375.  
 Harlemmer Oel 376.  
 Harlemmer Tropfen 372.  
 Harnsäure 250.  
 Harnstoff 283.  
 Harze 161. 347.  
 Hausen 454.  
 Hausenblase 156.  
 Hefepilze 21.  
 Heilkräuter-Extract 375.  
 Heilmittel, chinesische 162.  
   > mexikanische 162.  
 Herzgifte 471.  
 Hesperidin 132.  
 Hesperidinzucker 135.  
 Höllenstein 240. 402.  
 Homolactinsäure 320.  
 Honig 292.  
 Hura 433.  
 Hydrargyrum 236. 402.  
   > nitricum oxydulatum  
   236.  
   > sulphuratum rubrum  
   236.  
 Hydrochinon 334.  
 Hymenomyceten 428.  
 Hymenoptera 159.  
 Hyoscyamin 267.  
 Hypnophor 371.  
 Jalapenharz 347.  
 Jambosa australis 162.  
 Icaja 437.  
 Inulin 9.

- Infusum laxativum viennense 359.  
 Insecta 158. 449.  
 Inwertzucker 9.  
 Jodetum ferrosus 212.  
   » hydrargyrosus 238.  
   » kalicum 188.  
   » plumbicum 231.  
 Jodkalium 177. 390.  
 Jodium 281. 381. 390.  
 Jodwasserstoffsäure 177.  
 Jodwismuth-Jodkalium 466.  
 Ipoe-Gift 165. 441.  
 Irideen 32.  
 Isatropasäure 265.  
 Isonandra Gutta 62.  
 Juniperus 430.  
 Jurureba 436.  
 Mäsegift 465.  
 Kalium 187.  
 Kali aceticum 186.  
   » bichromicum 410.  
   » bitartaricum 188.  
   » hypermanganicum 216. 409.  
   » manganicum 409.  
 Kalium-Wismuthjodid 253. 466  
 Kamala 75. 432.  
 Kamphin 430.  
 Kastanien, essbare 161.  
 Kerosene 343.  
 Kerosolene 343. 426.  
 Kirschbranntwein 382.  
 Kirschchlorbeerwasser 185.  
 Kitte, verschiedene 385.  
 Knallmannit 293.  
 Knoblauchöl 334.  
 Königstrank 371. 375.  
 Kohlenoxyd 413.  
 Kohlensäure 183. 415.  
 Kohlenstoff 183. 412.  
 Krapp 75.  
 Kräuterbier 375.  
 Kräuter-Brustsyrup 375.  
 Kräuter-Elixir vom Lampe 367.  
 Kräuter-Pflaster 352.  
 Kräutersaft 375.  
 Kräuter-Trank von Lampe 367.  
 Kreosotum 343.  
 Kryolith-Thonerde 201.  
 Kupferchlorür 407. 414.  
 Kupfer, neue Oxyde 221.  
   » Vorkommen im Thierreich 220.  
 Kupferoxydoxydul 221.  
 Kupfersuperoxyd 221.  
 Lampe's Salbe 367.  
 Lampe's Tropfen 367.  
 Lapis calaminaris 219.  
 Laurineen 58. 431.  
 Lebensessenz 375.  
 Leberleidenmittel 375.  
 Leberthran 311. 375.  
 Lecanorsäure 26.  
 Leguminosae 448.  
 Leimpulver 376.  
 Leinoxylsäure 317.  
 Leinoxyn 317.  
 Leinöl 318.  
 Leinölsäure 316.  
 Lichenes 25.  
 Lignum colubrinum 75.  
 Limonin 134.  
 Liqueur antiseptique de Pennès 435.  
 Liquidambar 44.  
 Liquor Ammonii acetici 195.  
   » Argillae aceticae 204.  
   » Ferri alcalinus 215.  
   » Kali caustici 188.  
   » Plumbi subacetici 227. 406.  
 Lobelin 252.  
 Loganiaceen 435.  
 Lösungen 360.  
 Lophophytum 165.  
 Lophophytum mirabile 165.  
 Löwenzahn-Extract 376.  
 Lucuma procera 166.  
 Luftwasser von Fürst 368.  
 Lungenschwindsuchtmittel 376.  
 Lytta vesicatoria 158. 450.  
 Macarandubamilch 166.  
 Magen-Essenz. cujavische 382.  
 Magentastaub 426.  
 Magisterium Bismuthi 233.  
 Magnesia citrica 199.  
   » sulphurica 197.  
   » usta 197.  
 Magnesium 197. 412.  
 Malacopterygii subbranchii 156.  
 Malzextract von Hoff 370. 376.  
 Mandelöl 307.  
 Manganga 437.  
 Manganum 216. 409.  
 Manganum citricum 216.  
 Mangansaurer Kali 409.  
 Mannit 10. 293.  
 Mantallat-Gift 165. 441.  
 Marsh'scher Apparat 167.  
 Massarandubin 166.  
 Mäsegift 374. 404.  
 Maurerspinne 449.  
 Meerschäum 413.  
 Mel depuratum 292.  
 Melanthaceen 428.  
 Melissyl-Alkohol 320.  
 Mercurmethyloxyd 402.  
 Mercurius praecipitatus albus 404.  
 Metawolframsäure 256.  
 Methyl-Alkohol 326.  
 Methylstrychnin 449.  
 Microzyma Cretae 249.

- Mikroskopische Untersuchungen 6.**  
 Milchsäure 249.  
 Minenkrankheit 414.  
 Mohnöl 319.  
 Morinda citrifolia 166.  
 Morindin und Morindon 166.  
 Morphinum 261. 433. 447.  
 Mottentod 373.  
 Mucilago Cydoniorum 356.  
 Mundwasser von Thiel 368.  
 Muscatbutter 97.  
 Mycetes 20.  
 Myoctoninsäure 162.  
 Myristica 97.  
 Myristiceen 97.  
 Myrrha 138.  
 Myrtaceen 118.  
 Myrte, australische 163.  
 Myrtenwein 163.  
 Nachweis der Alcaloide 467.  
     » Mineralsäuren 466.  
 Naphten-Alkohol 286.  
 Naphtoxalsäure 287.  
 Natrium 189.  
 Natrium sulphuratum 189.  
 Natron aceticum 193.  
     » biboracicum 191.  
     » chlorinicum 191.  
 Naucleasäure 78.  
 Nerium Oleander 437.  
 Nicotiana Tabacum 68. 436.  
 Nikotin 252.  
 Nitrobenzin 423.  
 Nitrogenium 171.  
 Nitroglycerin 294. 427.  
 Nitromannit 293.  
 Nitroverbindungen 242.  
 Oenanthe crocata 445.  
 Oenanthyl-Alkohol 331.  
 Ohrenpillen 376.  
 Olea aetherea 337.  
     » empyreumatica 342.  
     » siccativa 316.  
     » unguinosa 307.  
 Oleinsäure 317.  
 Oleum Amygdalarum 307.  
     » aethereum 339.  
     » Anisi 339.  
     » Caryophyllorum 340.  
     » jecoris Aselli 311. 375.  
     »      » balsamicum 315.  
     »      » ferratum 315.  
     »      » cum Jodeto fer-  
         roso 315.  
     »      » saccharatum 316.  
     » Inglandis 319.  
     » Lini 318.  
     » Lithanthracis 346.  
     » Menthae piperitae 341.  
 Oleum Neroli 184.  
     » Papaveris 319.  
     » Ricini 307.  
     » Rosarum 341.  
     » Santali citrini 431.  
     » Succini 346.  
 Opiate pour les Dents 368.  
 Opium 106.  
     » persicum 114.  
     » turcicum 114.  
 Opiumbasen 110.  
 Opopanax Chironum 97.  
 Orchid-Thee 163.  
 Orcin 27.  
 Organische Basen 251.  
 Organische Säuren 243.  
 Orsellinsäure 27.  
 Oxychloruretum bismuthicum 231.  
 Oxygenium 170.  
 Oxysulfuretum calcicum 196.  
 Pakoe-Kidang 29.  
 Paleae Cibotii s. stypticæ 31.  
 Palicourea Marcegravii 162.  
 Palicoureaeagerbsäure 162.  
 Palicoureasäure 162.  
 Palicurin 162.  
 Papaveraceen 106.  
 Papaver somniferum 106.  
 Papaver Rhoeas 115.  
 Papilionaceen 155.  
 Paraffin 321.  
 Pastae 356.  
 Pasta Canquoini 356.  
     » glycerinata 357.  
 Pastilles vermifuges au Calomel 3  
     Vapeur 357.  
 Pastilli 357.  
 Pastilli cum Calomelle 357.  
 Penawar 28.  
 Penicillium crustaceum 20.  
 Pepsinum 283.  
 Petalostigma quadriloculare 161.  
 Petroleum 426.  
 Petroleum-Aether 343.  
 Pfeffermünzöl 341  
 Pfeilgifte 74. 164. 441.  
 Pflanzen, Nahrungsstoffe dafür 6.  
 Pflaster 352.  
 Pharaoschlangen 379.  
 Pharmacie 167.  
 Pharmacognosie 5.  
 Pharmacognostische Miscellen 159.  
 Phenose 285.  
 Phenyl-Alkohol 333. 425.  
 Phenyläther 334.  
 Phenyl oxyd 334.  
 Phenylsäure 333.  
 Phloroglucin 118. 156.  
 Phosphor 175. 177. 394 sqq.

- Phosphorus 174. 394.  
 Phosphorsäure 176.  
 Phosphorwasserstoff 175.  
 Phycostigma venenosum 155. 448.  
 Pilulae 358.  
 Pilulae e Ferro carbonico 358.  
     » e Ferro jodato 359.  
 Pilules vegetales 370.  
 Pilz der Milch 465.  
 Pilze in verdorbenem Fleisch 456.  
 Pilze 20.  
 Pinguedines 295.  
 Pionierkrankheit 414.  
 Piperaceen 42.  
 Piper nigrum 42.  
 Pisces 454.  
 Plätzen 357.  
 Plumbum 222. 405.  
 Plumbum aceticum 224.  
     »       » bibasicum 225.  
     »       » monobasicum 227.  
     »       » sesquibasicum 229.  
     » carbonicum 228.  
     » oxydatum 222.  
     »       » crystallisatum  
         228.  
 Polygoneen 45.  
 Pomaceen 448.  
 Pomeranzenbitter 132.  
 Porphyryn 161.  
 Porphyroxin 114.  
 Potiones 359.  
 Prensiculantia 156.  
 Proteinstoffe 12.  
 Protocatechusäure 39. 96. 156.  
 Pseudocurcumin 40.  
 Pseudopurpurin 76.  
 Pterocarpus etc. 155.  
 Pulu 29.  
 Pulverdampf 404.  
 Purpurin 76.  
 Pyrethrum carneum 60.  
 Quecksilber 236. 402.  
 Quecksilberchlorür 237.  
 Quecksilberjodür 238.  
 Quecksilbermethyloxyd 402.  
 Quercetin 12.  
 Quittenschleim 356.  
 Radices Rhei 51—58.  
 Radix Jalapae 67. 296.  
     »       » levis 67.  
     » Mechoacannae 67.  
 Rahmeisvergiftung 465.  
 Ranunculaceen 98. 446.  
 Rattengift 374.  
 Remedium Pagliano 385.  
 Resina acaroides 38.  
 Resina Jalapae 347.  
 Resina lutea N. B. 13. 38.  
 Resina Nutt 38.  
 Resorcin 95. 97. 334.  
 Restitutor 376.  
 Revalenta arabica 376.  
 Revalescieri 376.  
 Rhamneen 120.  
 Rhamnoxanthin 121.  
 Rhamnus Frangula 120.  
 Rheum etc. 45.  
 Rhigolene 342. 426.  
 Rhoeadin 113. 115.  
 Rhoegenin 116.  
 Rhodanquecksilber 404.  
 Rhus Toxicodendron 136.  
 Ricinus communis 307. 433.  
 Ricinusöl 307.  
 Roccella fuciformis 26.  
 Roccella tinctoria 26.  
 Rohrzucker 10. 289.  
 Rosenöl 341.  
 Rosocyanin 40.  
 Rothwein 324.  
 Rottlera tinctoria 125. 482.  
 Ruberythrinssäure 166.  
 Rubiaceen 75. 444.  
 Rubia tinctorum 13. 75.  
 Sabadilla officinalis 39.  
 Sabina 430.  
 Saccharum canneum 288.  
     » grumosum 290.  
     » officinarum 31.  
 Safran 32.  
 Saghalin 376.  
 Salamandra 455.  
 Salben 365.  
 Salpetersäure 171.  
 Salze, Löslichkeit derselben 166.  
 Samandarin 455.  
 Santalaceen 432.  
 Santalum 432.  
 Santonin 285.  
 Santonin-Tabletten 362.  
 Saponen 359.  
 Sapoteen 62.  
 Sauerstoffgas 170.  
 Scammonium gallicum 72.  
 Schellack 132.  
 Schiesswolle 288.  
 Schleime 356.  
 Schwefel 171.  
 Schwefeläther 324.  
 Schwefelkohlenstoff 184. 416.  
 Schwefelwasserstoff 171. 389.  
 Scilla maritima 33.  
 Scitamineae 39.  
 Scoparin 156.  
 Scorodosma foetidum 96.  
 Scorpio 450.  
 Seifen 359.



- Semen Crotoni 432.  
   » Sabadillae 39.  
   » Sesami 63.  
 Senna 139.  
 Senna-Arten 142.  
 Sennacrol 152.  
 Sennapikrin 152.  
 Sennesblätter 139, 145.  
 Serpents de Pharao 379.  
 Sesameen 63.  
 Sesamöl 309.  
 Sesamum indicum 63.  
 Siccin von Spitzmüller 368.  
 Silber 238, 402.  
 Sinistrin 9.  
 Sirengift 164, 441.  
 Solaneen 68, 433.  
 Solanin 271.  
 Solanum paniculatum 433.  
 Solutiones 360.  
 Solutio Chinini sulphurici 360.  
 Spartium Scoparium 155.  
 Spiritus nitrico-aethereus 324.  
 Sprengöl 294.  
 Stannum 235.  
 Stärke 6.  
 Stibium 178.  
 Stibium oxydatum 178.  
 Stibium sulphuratum aurantiacum 179.  
   »       »       nigrum 179.  
 Stickstoff 171.  
 Stickstoffoxydul 400.  
 Stomachin 376.  
 Storax 44, 444.  
 Strychneen 73, 437.  
 Strychnin 263, 437.  
 Strychnos colubrina 75.  
   » guinensis 74.  
   » Nux vomica 73.  
   » Tienté 73, 165, 441.  
 Styra 444.  
 Styron 332.  
 Styryl-Alkohol 332.  
 Sublimat 404.  
 Sulfas ferrosus gummosus 206.  
 Sulfidum carbonicum 184.  
   » hydrogenicum 171.  
   » stannicum 235.  
   » stibiosum nativum 179.  
 Sulphur 171.  
 Sulphur auratum Antimonii 179.  
 Syrupi 361.  
 Syrupus Cerasi 362.  
   » Ferri oxydati saccharati in  
   » Capsulis 213.  
   » Violarum 361.  
 Tablettae 362.  
 Tablettae Santonini 362.  
 Talgseifen 359.  
 Tanninbalsamseife 376.  
 Tanninöl 372.  
 Taxineen 43.  
 Taxus baccata 43.  
 Terpenthin 161, 490.  
 Thee, Blankenheimer 373.  
   » Blutreinigungs- 373.  
   » von Bourbon 163.  
   » Hamburger 371.  
 Thuja 430.  
 Tinctura Jodi decolorata 392.  
   » Opii depurata 113.  
   » Rhei aquosa 364.  
 Tonkasäure 164.  
 Toxicodendrin 136.  
 Toxicodendronsäure 136.  
 Toxicologie 387.  
 Trachinus Draco 455.  
 Transfusion 474.  
 Traubensäure 325.  
 Traubenzucker 9, 290.  
 Trigusaure 167.  
 Trimethylamin 252.  
 Trockenhefe 322.  
 Tropasäure 265.  
 Turpethin 67.  
 Uebermangansäures Kali 409.  
 Umbelliferen 94, 445.  
 Umbelliferon 94.  
 Umbellsäure 95.  
 Uncaria Gambir 78.  
 Unguenta 365.  
 Universalsam von Joachim 368.  
 Universal-Kräuteressenz 375.  
 Ureum 283.  
 Urticeae 431.  
 Usnea barbata 25.  
 Usninsäure 25.  
 Weidenbaum 118.  
 Veilchensyrup 361.  
 Venenum putredinis 458.  
 Veratreen 39.  
 Veratrin 429.  
 Veratrum viride 428.  
 Victoriasenf 377.  
 Viehheil, orientalisches 369.  
 Vina medicata 365.  
 Vinum Chinae ferratum 366.  
 Vinum diureticum 366.  
 Vinum rubrum 324.  
 Vitellum glycerinatum 380.  
 Vitellum glycerinatum opiatum 380.  
 Wachs 320.  
 Wallnussöl 319.  
 Wasser, destillirte 348.  
 Wassersucht, Mittel dagegen 375.  
 Weine, medicinische 365.  
 Weingeist 322.  
 Weinsäure 246.

Wiener Trank 359.  
 Wismuth 231.  
 Wismuthbioxchlorid 231.  
 Wrightia antidysenterica 72.  
 Wundersaft 371.  
 Wurstgift 466.  
 Xanthorrhoea 38.  
 Xylocopa 450.  
 Zahn-Cement 37.  
 Zahnpulver, chinesisches 377.  
 Zahnschmerzmittel 371. 372.  
 Zahntinctur 377.

Zahnwolle 377.  
 Zellstoff 19.  
 Zimmtsäure 332.  
 Zincum 217. 405.  
 Zincum chloratum 405.  
 Zincum sulphuricum 217.  
 Zincum valerianicum 220.  
 Zinn 235.  
 Zinnober 236.  
 Zinnsulfid 235.  
 Zucker 9. 31. 289.  
 Zucker-Couleur 380.

---

### Druckfehler.

S. 12	Z. 14	von oben l. Cotinus	anstatt continus.
— 13	— 1	» » l. Bleibtreu	» Bleitreu.
— 45	— 2	» » l. Frage	» Erage.
— 59	— 22	» » l. Cinnamomum	» Cinnomomum.
— 68	— 13	» unten l. gesucht :	» gesucht.
— 159	— 2	» » l. Riban	» Ribau.
— 221	— 27	» oben l. erhaltene	» erhaltenes.

---

**Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth in Göttingen.**

